

THÈSES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR INGENIEUR

par

Jean VERON

Ingénieur-Chimiste E.S.C.I.L.

Licencié-es-Sciences

Première Thèse

ETUDE DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE DE LA THORINE,
PURE OU CONTENANT DU CERIUM,
DANS L'OXYDATION DE L'OXYDE DE CARBONE.

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 12 octobre 1963 devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTRE

Président

C. EYRAUD

S. TEICHNER

Y. TRAMBOUZE

B. CLAUDEL

} Examinateurs

EDITIONS DE L'A.G.E.L.

20, rue François-Garcin - LYON (3°)

1963

THÈSES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR INGENIEUR

par

Jean VERON

Ingénieur-Chimiste E.S.C.I.L.

Licencié-es-Sciences

Première Thèse

ETUDE DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE DE LA THORINE,
PURE OU CONTENANT DU CERIUM,
DANS L'OXYDATION DE L'OXYDE DE CARBONE.

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 12 octobre 1963 devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTRE

Président

C. EYRAUD

S. TEICHNER

Y. TRAMBOUZE

B. CLAUDEL

} Examineurs

EDITIONS DE L'A.G.E.L.

20, rue François-Garcin - LYON (3°)

1963



UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, DOEUVRE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, DOUIN, Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

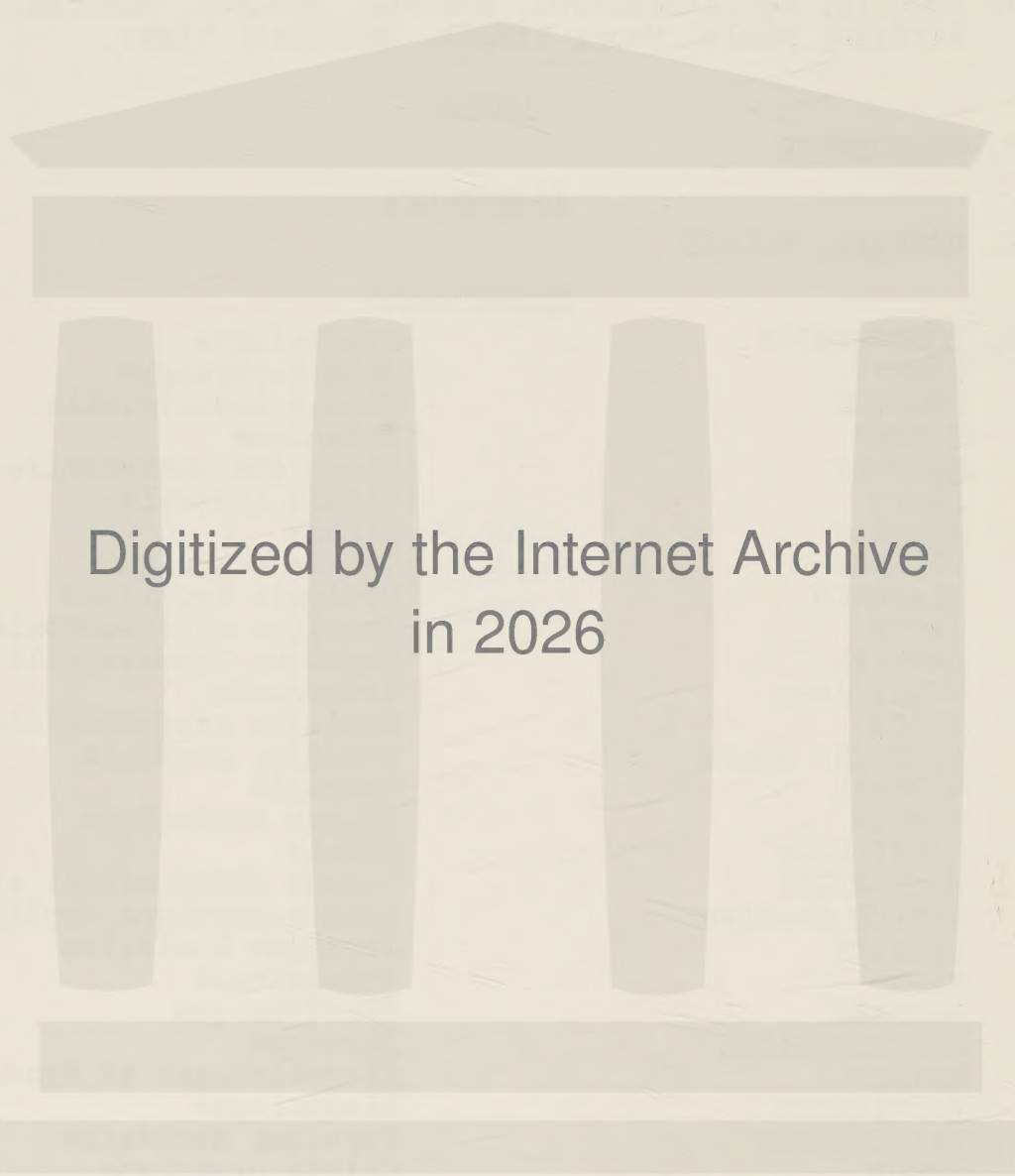
M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD, BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
COURTY	Chimie-physique
PRETTRE	Chimie industrielle
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle & appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
FLANDRIN	Géologie appliquée
JANIN	Physique expérimentale
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul Différentiel et Intégral
EYRAUD Charles	Chimie-physique appliquée
SARAZIN	Physique Nucléaire
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique Nucléaire
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
MERLIN	Chimie analytique
FRAISSE	Mathématiques
LUBET	Physiologie
PHILBERT	Physique Nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554212_0032

Professeurs sans chaire

MM. GAUME	Physique
DEPRAZ	Physique Nucléaire
FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
UZAN	Physique S.P.C.N.
GAUTHIER Jean	Chimie
CHENEVOY	Géologie appliquée
CHANEL	Psychophysiologie
GINET	Zoologie
MAURY	Mathématiques
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale

Maîtres de Conférences

Mle MAITROT	Physique
Mme ERICSON	Physique générale
GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
MARTEL	Mécanique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U.
Mle GAUTHERON	Chimie Biologique
MATHIEU	Mécanique des Fluides
ERBEIA	Physique
DESCOTES	Chimie organique
PICARD	Mathématiques
LEMOIGNE	Botanique
DEMARCO	Géologie
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET Jean	Chimie propédeutique

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

Conseiller Administratif

M. BURNET.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR PRETTE

Correspondant de l'Institut

Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse

En témoignage de mon profond respect et de ma vive gratitude.

A MES PARENTS

A MA FEMME

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été réalisé à l'Institut de Recherches sur la Catalyse à Villeurbanne de 1960 à 1963.

Nous ne saurions l'exposer sans exprimer à son Directeur, Monsieur le Professeur PRETTE, notre reconnaissance pour la confiance qu'il nous a toujours témoignée.

Nous tenons à remercier Monsieur TRAMBOUZE, Maître de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, pour la bienveillance avec laquelle il a constamment guidé notre étude.

Que M. CLAUDEL, Assistant à la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon, soit assuré de notre profonde gratitude pour la part importante qu'il a prise dans l'orientation de nos recherches et l'interprétation de nos résultats.

Nous exprimons nos remerciements à M.M. les Professeurs EYRAUD et TEICHNER, pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de faire partie de notre jury de thèse.

Cette étude a pu être menée à bien grâce à l'appui matériel du Commissariat à l'Energie Atomique. Nous sommes reconnaissants envers M.M. de CALMES et FOULD de l'intérêt constant qu'ils ont porté à notre travail.

Nous remercions également M. de MOURGUES, Maître de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, pour l'aide apportée dans la réalisation de notre appareil d'analyse chromatographique, ainsi que M. JUILLET et sa collaboratrice M^{me} VIRET pour les nombreuses mesures de semi-conductivité qu'ils ont effectuées.

Que M^{lle} ARNAUD soit remerciée pour les nombreux travaux qu'elle a toujours réalisés avec tant de soin.

Enfin, nous sommes heureux de remercier tous nos camarades de laboratoire pour la sympathie qu'ils nous ont témoignée pendant les moments difficiles que nous avons dû traverser bien malgré nous.

INTRODUCTION

L'oxydation catalytique de l'oxyde de carbone semble ret-
enir de plus en plus l'intérêt des chercheurs, qu'il s'agisse d'études
théoriques⁽¹⁾ ou pratiques⁽²⁾.

D'une part, en effet, cette réaction est souvent choisie
comme test dans les recherches fondamentales de catalyse hétérogène
en raison de sa simplicité, tout au moins apparente, et de la facilité
avec laquelle on peut suivre expérimentalement sa cinétique par
mesure des variations de pression. D'autre part, sa réalisation à
très grande échelle s'impose de plus en plus, notamment pour éviter
la pollution de l'atmosphère des villes par les gaz d'échappement des
moteurs à explosions.

Les catalyseurs utilisés jusqu'à présent ont été des plus
divers, mais spécialement choisis dans la classe des oxydes minéraux,
purs ou en mélanges. Pourtant, tous n'ont pas eu le succès de l'oxyde
de nickel^(3,4,5,6,7), des oxydes de cuivre^(8,9) ou de l'oxyde de
zinc^(6,10). C'est ainsi que la thorine, ThO_2 , n'a fait l'objet que
d'un nombre restreint de recherches, pour la plupart assez anciennes,
bien que les résultats obtenus aient été des plus prometteurs, parti-
culièrement lorsque de petites quantités d'oxydes étrangers, tels que
la cérine, étaient incorporées à ThO_2 .

C'est pourquoi dans le présent mémoire nous avons repris l'étude de ce catalyseur, en bénéficiant du grand essor que les récentes applications nucléaires du thorium ont fait connaître à la chimie de cet élément et à ses applications technologiques⁽¹¹⁾.

Le premier chapitre sera consacré à la description de nos techniques expérimentales, aux méthodes d'analyse des gaz intervenant dans la réaction et à la caractérisation du catalyseur.

Dans un deuxième chapitre, nous étudierons l'adsorption et la désorption sur la thorine pure ou dopée au cérium de l'oxygène, de l'oxyde de carbone et du gaz carbonique.

Le troisième chapitre donnera les résultats des mesures de conductivité électrique effectuées sur la thorine pure ou dopée au cérium sous vide et en présence de l'un de ces gaz.

La cinétique de l'oxydation de l'oxyde de carbone fera l'objet du quatrième et dernier chapitre.

CHAPITRE I

A- TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1- Détermination des quantités de gaz adsorbé et désorbé- Balance Sartorius

Cette balance fonctionne selon le principe de la compensation automatique, le couple produit par la charge étant compensé par un couple antagonique électromagnétique⁽¹²⁾.

Ses grands avantages sont d'une part sa sensibilité élevée (1 microgramme) et d'autre part la symétrie du montage, qui fait intervenir à chaque bras du fléau deux nacelles identiques et chauffées dans les mêmes conditions, ce qui élimine toute correction de poussée d'Archimède.

Un dispositif permet d'obtenir et de mesurer des pressions allant jusqu'à 10^{-5} mm Hg. Un circuit d'arrivée de gaz complète l'appareil.

2- Analyse des gaz désorbés

a) Trompe à chute

Les gaz désorbés sous vide sont recueillis à l'aide d'une technique préconisée par Puddington^(13,14) (figure 1). Il s'agit

essentiellement d'une pompe à diffusion de mercure suivie d'une trompe à chute. Les gaz sont recueillis dans une burette A. La dénivellation entre les niveaux de mercure en A et C permet de connaître leur pression et donc de déterminer à chaque instant le volume exact recueilli, ramené aux conditions normales.

Enfin, on peut contrôler la pression dans l'enceinte réactionnelle à l'aide d'une jauge de McLeod.

Quand la désorption est terminée, on peut à l'aide d'une ampoule B, prélever les gaz recueillis en vue de leur analyse par chromatographie.

b) Appareil de chromatographie en phase gazeuse

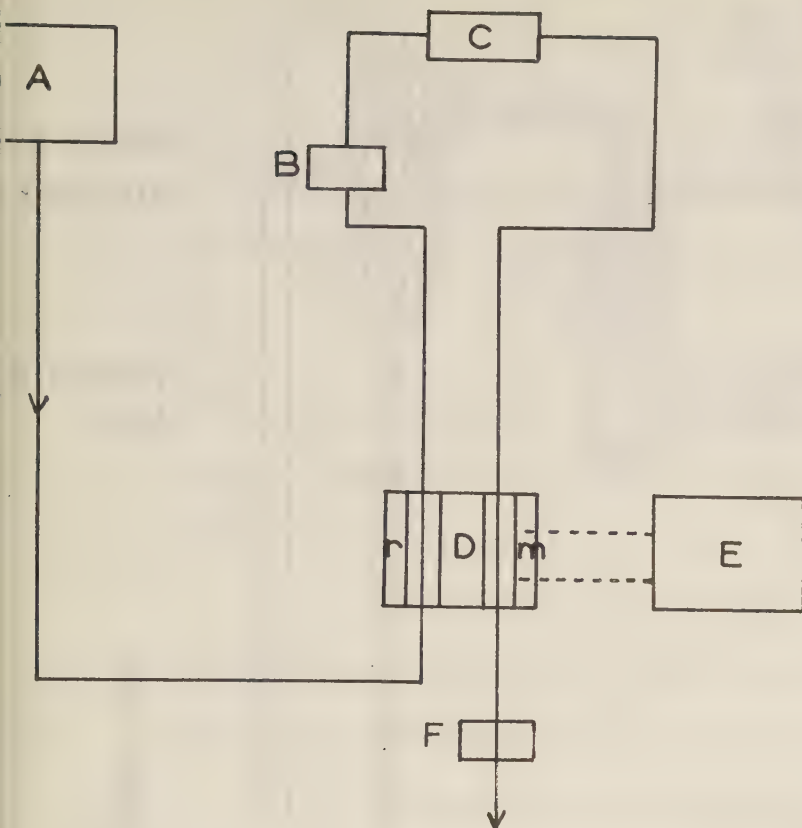
La chromatographie en phase gazeuse permet d'analyser qualitativement et quantitativement les divers constituants d'un mélange gazeux.

La figure 2 représente le schéma de principe de l'appareil que nous avons utilisé.

Il se compose de deux parties essentielles :

-1- La première comprend deux colonnes contenant chacune un adsorbant différent (fig. 3).

Les gaz étant entraînés par l'hydrogène (gaz porteur), la colonne C_1 remplie de silicagel retient sélectivement le gaz carbonique. Quant à la colonne C_2 remplie de silico-aluminates de calcium appelés tamis moléculaires (type 5 A), elle sépare l'oxygène et l'oxyde de carbone, mais elle est empoisonnée irréversiblement par le gaz carbonique.



- A Source de gaz porteur
- B Cellule de prélèvement
- C Colonnes
- D Détecteur
- E Enregistreur
- F Débitmètre

FIG 2

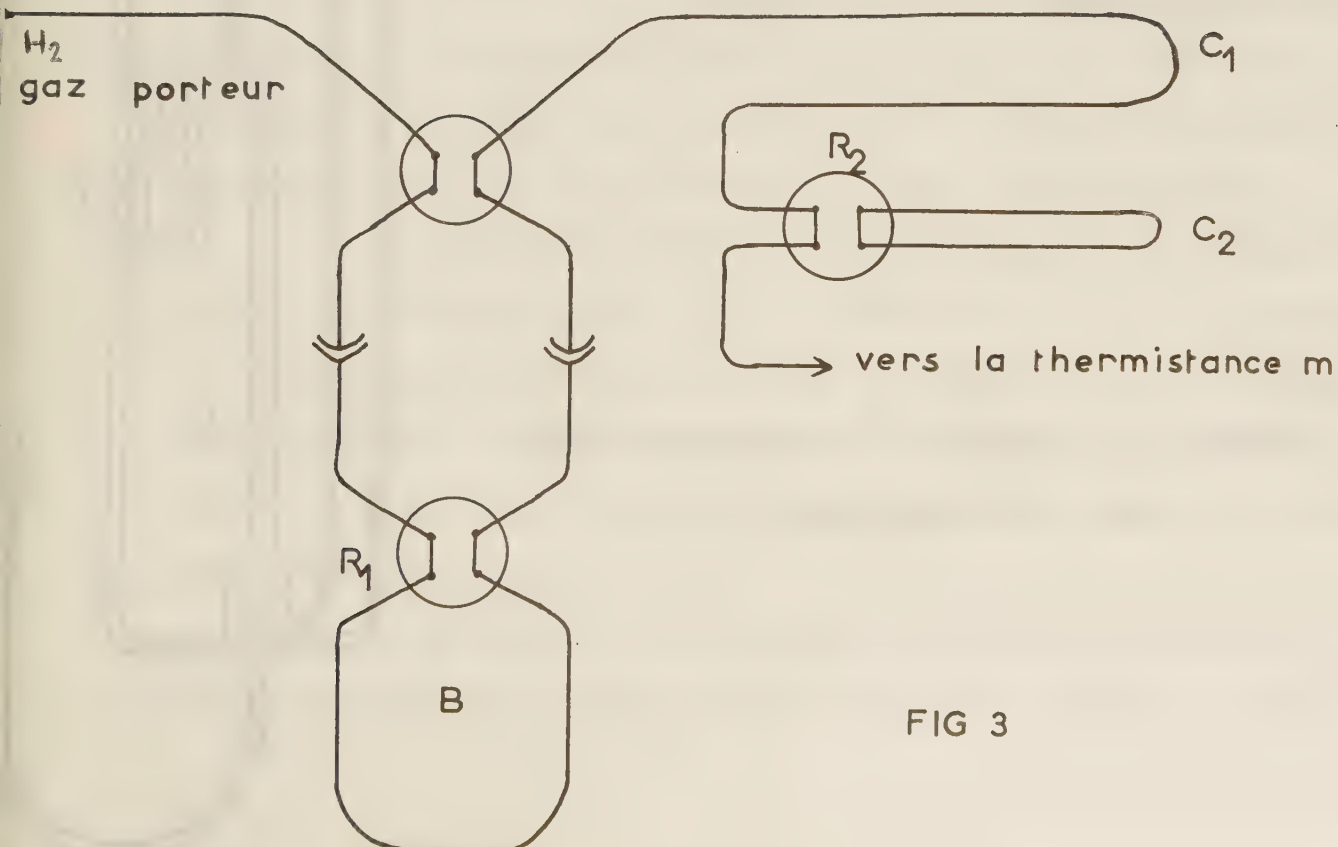


FIG 3

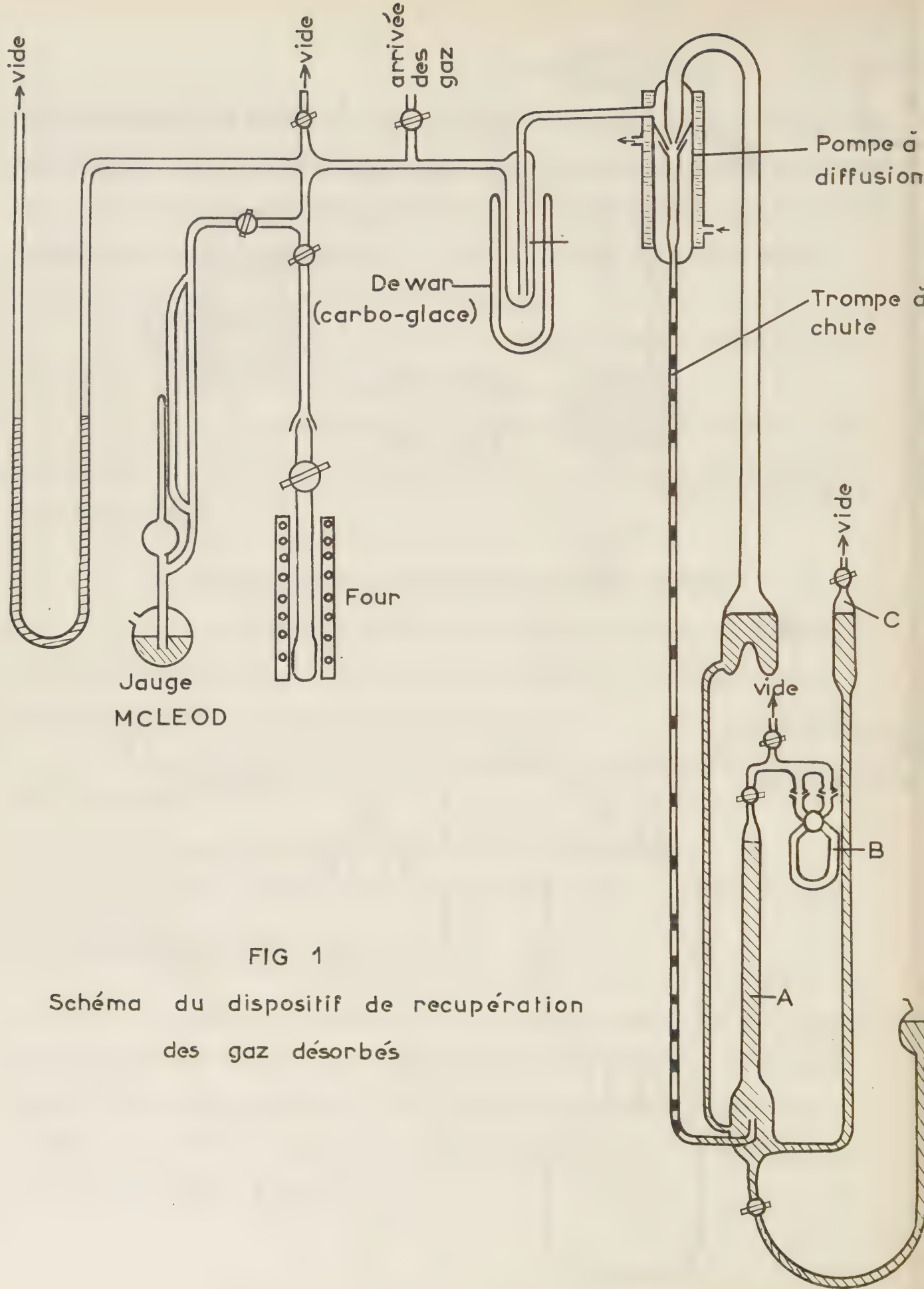


FIG 1

Schéma du dispositif de récupération
des gaz désorbés

C'est pourquoi lors d'une analyse, nous retenons l'oxygène et l'oxyde de carbone dans la colonne C_2 qui est court-circuitée par le by-pass R_2 jusqu'à ce que le gaz carbonique ait quitté la colonne C_1 .

-2- Le détecteur D de notre schéma comprend deux cellules à résistances semi-conductrices de coefficient de température élevé, appelées "thermistances".

La cellule de référence r reçoit le gaz porteur avant son entrée dans l'appareil tandis que la cellule de mesure m reçoit le gaz ayant traversé la colonne de séparation⁽¹⁵⁾.

Lorsque la composition de ces deux gaz n'est pas la même, leur conductibilité thermique diffère, il en résulte une variation de la température de la thermistance détectrice m, donc de sa résistance et il apparaît par conséquent une différence de potentiel aux bornes de la diagonale du pont de Wheatstone dont font partie les thermistances. Après amplification, cette différence de potentiel est enregistrée sur un millivoltmètre MECI type Speedomax.

Lorsque le mélange $H_2 + CO_2$ provenant de la colonne C_1 atteint la thermistance m , il se produit un pic sur le chromatogramme. Nous mettons ensuite la colonne C_2 dans le circuit. Le gaz porteur entraîne l'oxygène et l'oxyde de carbone. Ces gaz arrivent séparément dans la cellule m et donnent donc deux pics distincts sur le chromatogramme.

La surface d'un pic correspondant à un constituant étant proportionnelle à sa pression partielle, nous pouvons ainsi, après

étalonnage, en déduire les pourcentages de chaque gaz dans le mélange gazeux avec une précision évaluée à 3 % .

La figure 4 donne des exemples d'enregistrements que nous avons obtenus lors d'une expérience d'oxydation. La diminution progressive du pic correspondant à l'oxyde de carbone et l'augmentation du pic de gaz carbonique y sont nettement visibles.

2- Cellule de conductivité électrique

Les mesures de conductivité électrique de la thorine ont été effectuées en courant continu dans une cellule décrite par ARGHIROPOULOS⁽¹⁶⁾.

3- Appareillage d'étude de la réaction

Nous avons réalisé un appareil classique d'étude de la cinétique d'une réaction en régime quasi statique, par variation de la pression totale à volume constant⁽⁶⁾.

Trois parties peuvent y être distinguées (fig. 5) :

a) La première partie est un dispositif d'obtention et de mesure de vide. Elle comprend une pompe à palettes, une réserve de vide primaire, une pompe à diffusion de mercure, et un piège à azote liquide. Une jauge de McLeod dont le tube de compression a un diamètre de 0,5 mm permet la mesure des pressions jusqu'à 10^{-5} mm de mercure.

b) La seconde partie de l'appareil est un dispositif de mélange et de stockage des gaz. Elle comprend essentiellement un ballon d'environ six litres dans lequel on peut faire le vide. On peut introduire dans ce ballon chaque réactif à la pression partielle vou-

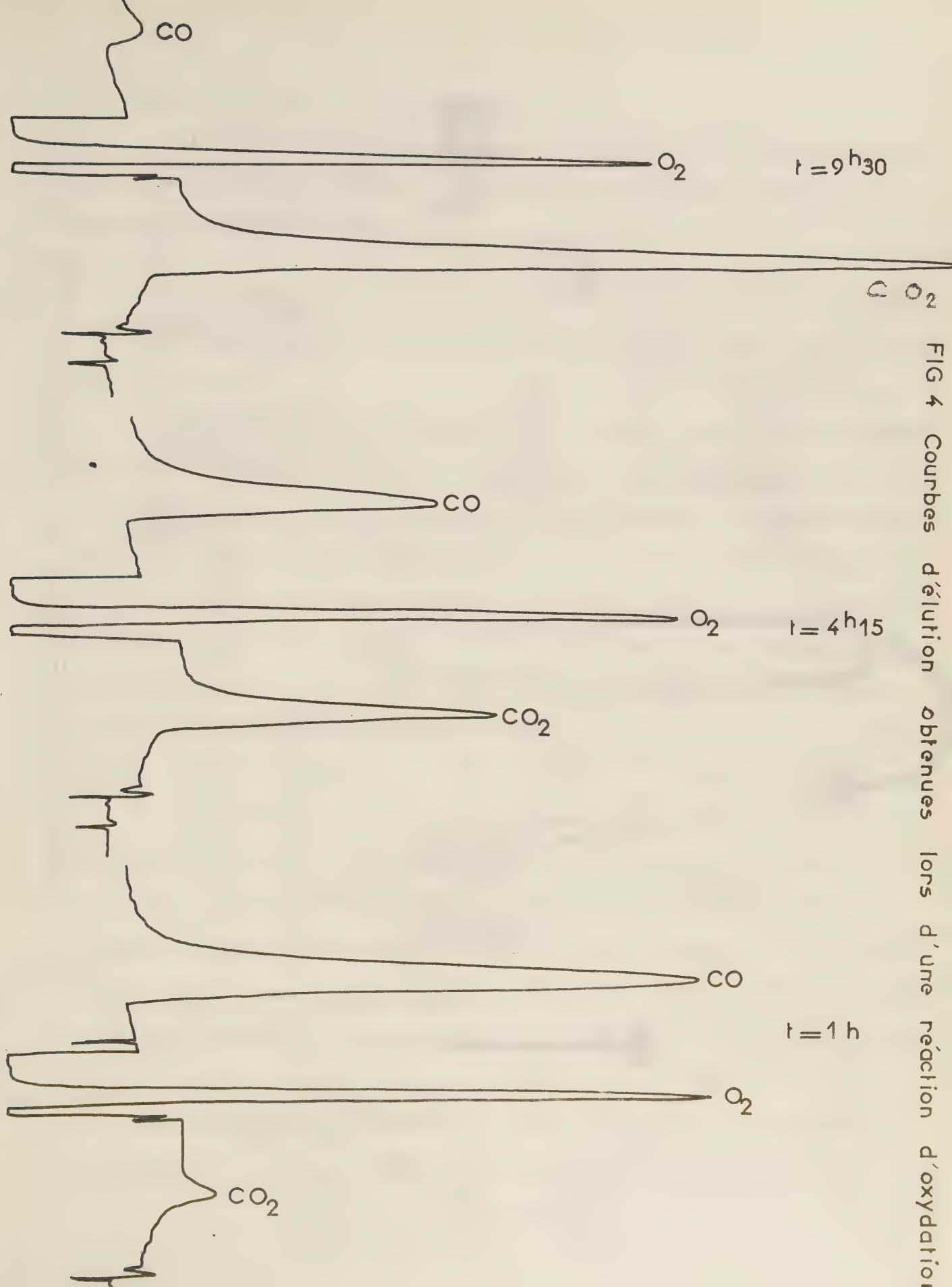
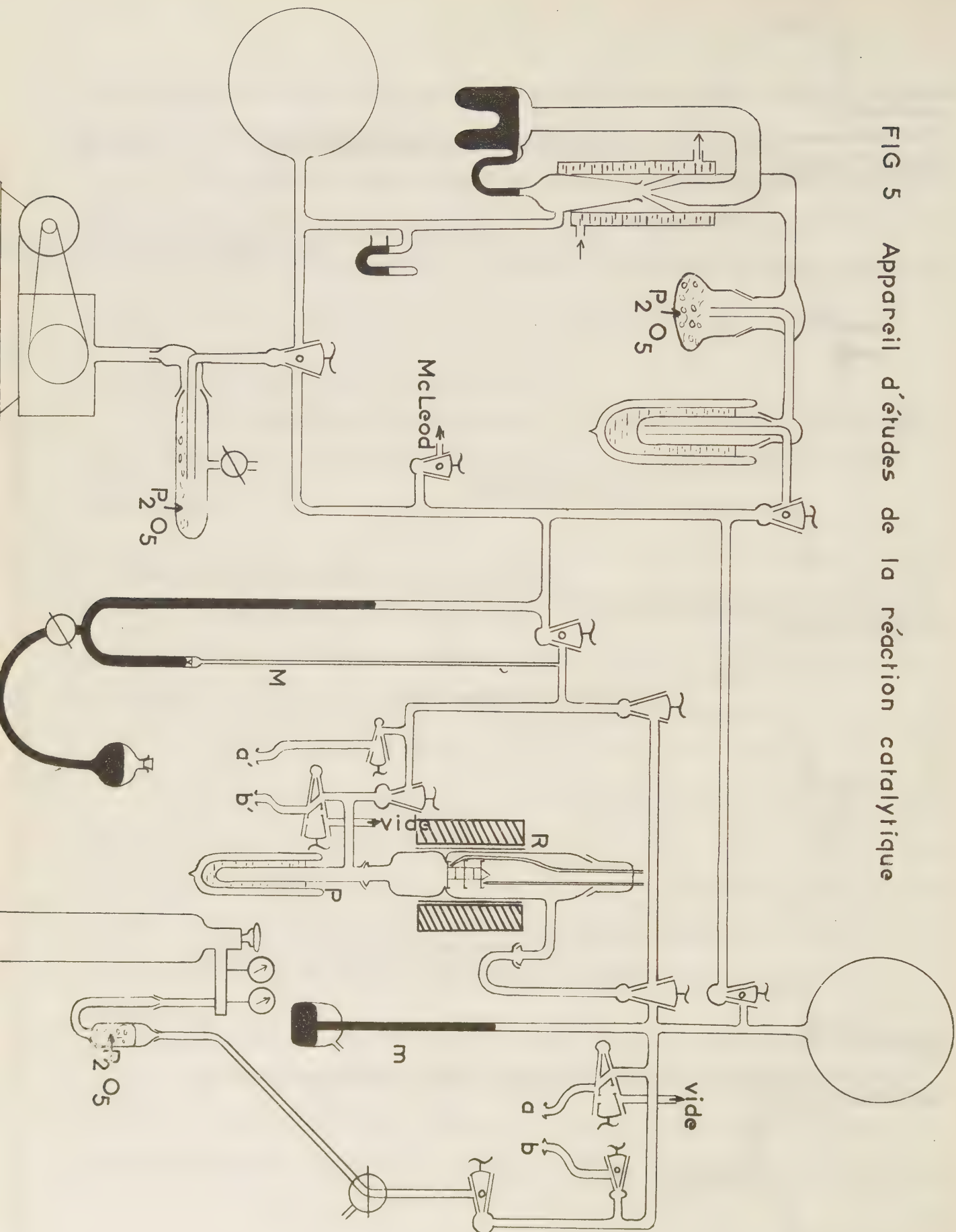


FIG 4 Courbes d'élution obtenues lors d'une réaction d'oxydation

FIG 5 Appareil d'études de la réaction catalytique



lue, mesurée à l'aide du manomètre m.

Il est possible de vérifier l'homogénéité du mélange gazeux ainsi constitué, en prélevant un échantillon dans une cellule de chromatographie adaptée en ab .

c) La troisième partie de notre appareil comprend essentiellement le réacteur R, constitué par un tube de pyrex placé dans un four vertical (fig. 6a).

On peut le coiffer, grâce à un rodage, d'une pièce de pyrex qui permet d'y introduire deux thermocouples constitués par des fils d'un diamètre de 5/10 mm d'alliages ATE et BTE des aciéries d'Imphy. Nous avons étalonné ces thermocouples à l'aide des points fixes suivants: ébullition de l'eau, fusion de l'étain (232°), du plomb (327°) et ébullition du soufre (445°). Les valeurs des f.e.m. correspondantes, mesurées au potentiomètre MECI, sont confondues, aux erreurs expérimentales près, avec celles données par les tables pour le thermocouple chromel-alumel.

La soudure du thermocouple T_1 est placée dans le produit même, sur le plateau inférieur de la nacelle représentée sur la figure 6b, alors que la soudure du thermocouple T_2 est placée 1 cm au dessus du plateau supérieur. La différence entre les températures de ces deux points du réacteur n'excède pas le degré grâce à l'adjonction d'une chemise en aluminium entre la paroi intérieure du four et la paroi extérieure du tube.

Un régulateur BRION LEROUX "SENSILAB" Type P commande un relais qui fait varier l'intensité du courant circulant dans la

résistance du four de la valeur "tout" à la valeur "peu" . L'amplitude des oscillations de température est ainsi inférieure au degré.

A ce réacteur sont adjoints les organes suivants :

- 1) Un dispositif d'adaptation d'une cellule de chromatographie a' b'
- 2) Un appendice P pouvant plonger dans l'azote liquide et où se condense alors le gaz carbonique formé.
- 3) Un manomètre M à deux branches relié d'une part à l'installation de vide, d'autre part à l'enceinte réactionnelle, et muni d'un index permettant, au moyen d'une contre-burette, d'opérer toujours à volume constant.

La circulation des gaz se fait grâce à la diffusion provoquée par l'existence de gradients de température et de concentration dans le mélange gazeux⁽⁶⁾.

Nous avons utilisé dans chaque expérience une même quantité de catalyseur finement broyé, égale à 1,5 g (ce qui correspond à une surface totale de 80 à 85 m²), répartie uniformément en couche mince sur la nacelle à plateaux décrite précédemment afin de réduire au minimum les phénomènes de diffusion de chaleur et de matière .

B- MATIERES PREMIERES

1- Réactifs gazeux

Les gaz utilisés dans cette étude ont été fournis par la Société L'AIR LIQUIDE en bouteille métallique d'un litre sous pression

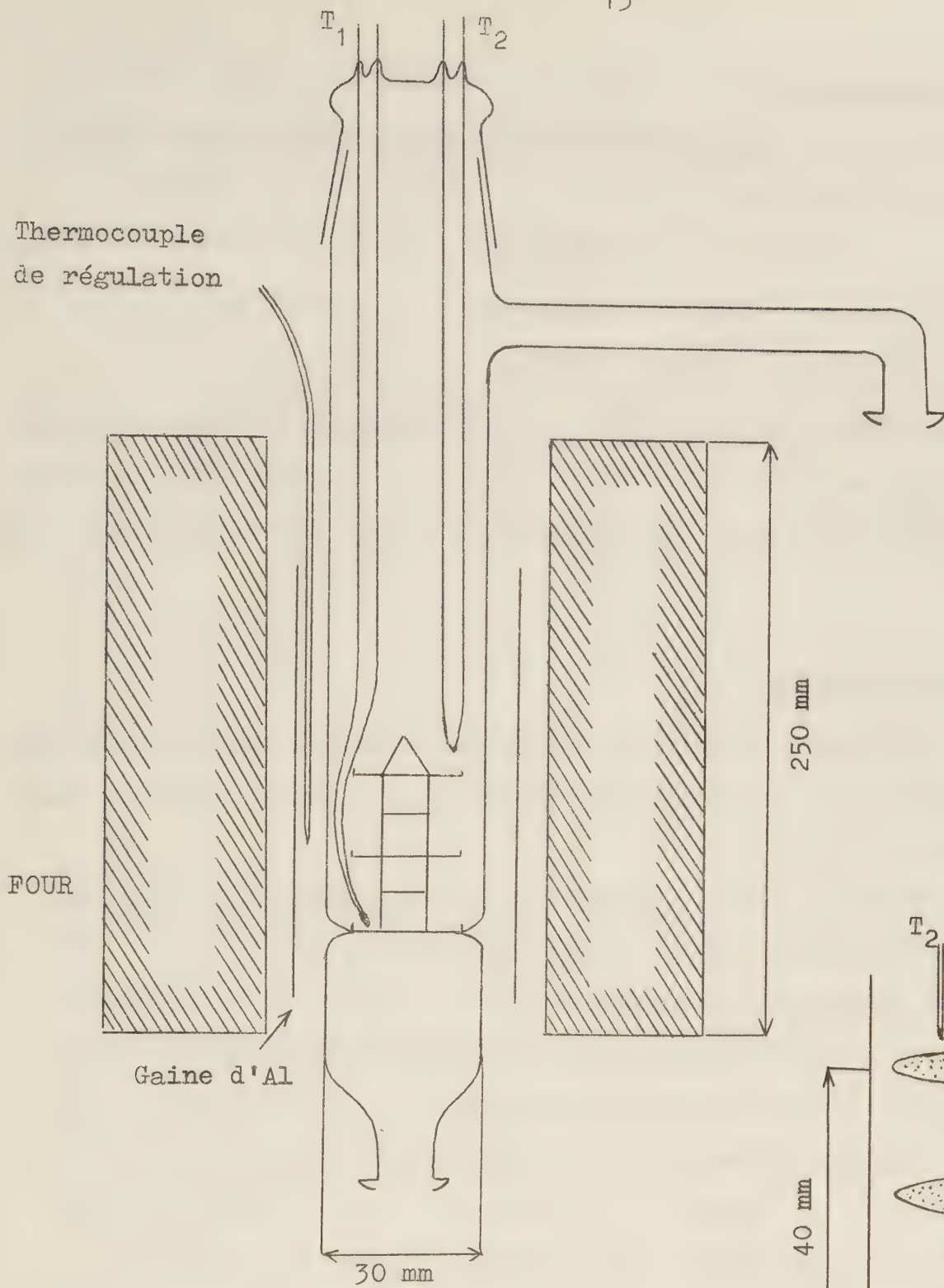


FIG. 6a

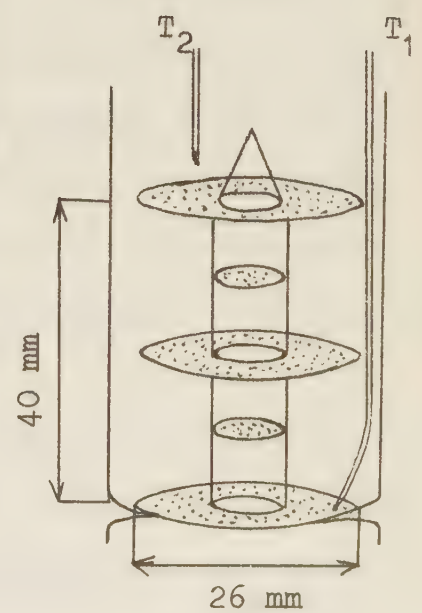


FIG. 6b

de 100 atmosphères.

Le fournisseur donne les résultats suivants pour les taux de pureté :

O ₂	99,98 %
CO	99,5 %
CO ₂	99,99 %

Nous avons effectivement vérifié au spectrographe de masse qu'aucune impureté n'était détectable dans ces gaz, si ce n'est des traces de vapeur d'eau, dont nous les débarrassons avant leur entrée dans l'appareil.

2- Oxyde de Thorium

Nous avons préparé le catalyseur à partir du nitrate de thorium pentahydraté recristallisé fourni par le Commissariat à l'Energie Atomique.

L'analyse de ce nitrate a fourni les résultats suivants:

Teneur en ThO₂ 46,3 %

Teneur en impuretés :

Uranium 1 partie par million (p.p.m.)

Fer 2 p.p.m.

Cuivre 1 p.p.m.

Chrome 2 p.p.m.

Plomb 1 p.p.m.

Cérium et autres terres rares 35 p.p.m.

Par calcination à l'air (plutôt que sous vide) de ce nitrate,

on peut obtenir la thorine à température relativement modérée⁽¹⁷⁾. Nous avons entrepris l'étude systématique de la surface spécifique de l'oxyde (mesurée par la méthode BET⁽¹⁸⁾) en fonction de la température de calcination (maintenue pendant 24 heures).

Le tableau I et la figure 7 résument les résultats obtenus.

Température de décomposition(0°C)	Surface spécifique m ² /g	Test à la brucine
400	65 ($\pm$ 5 %)	positif
550	55	négatif
600	55	"
700	29	"
800	14	"
900	10	"

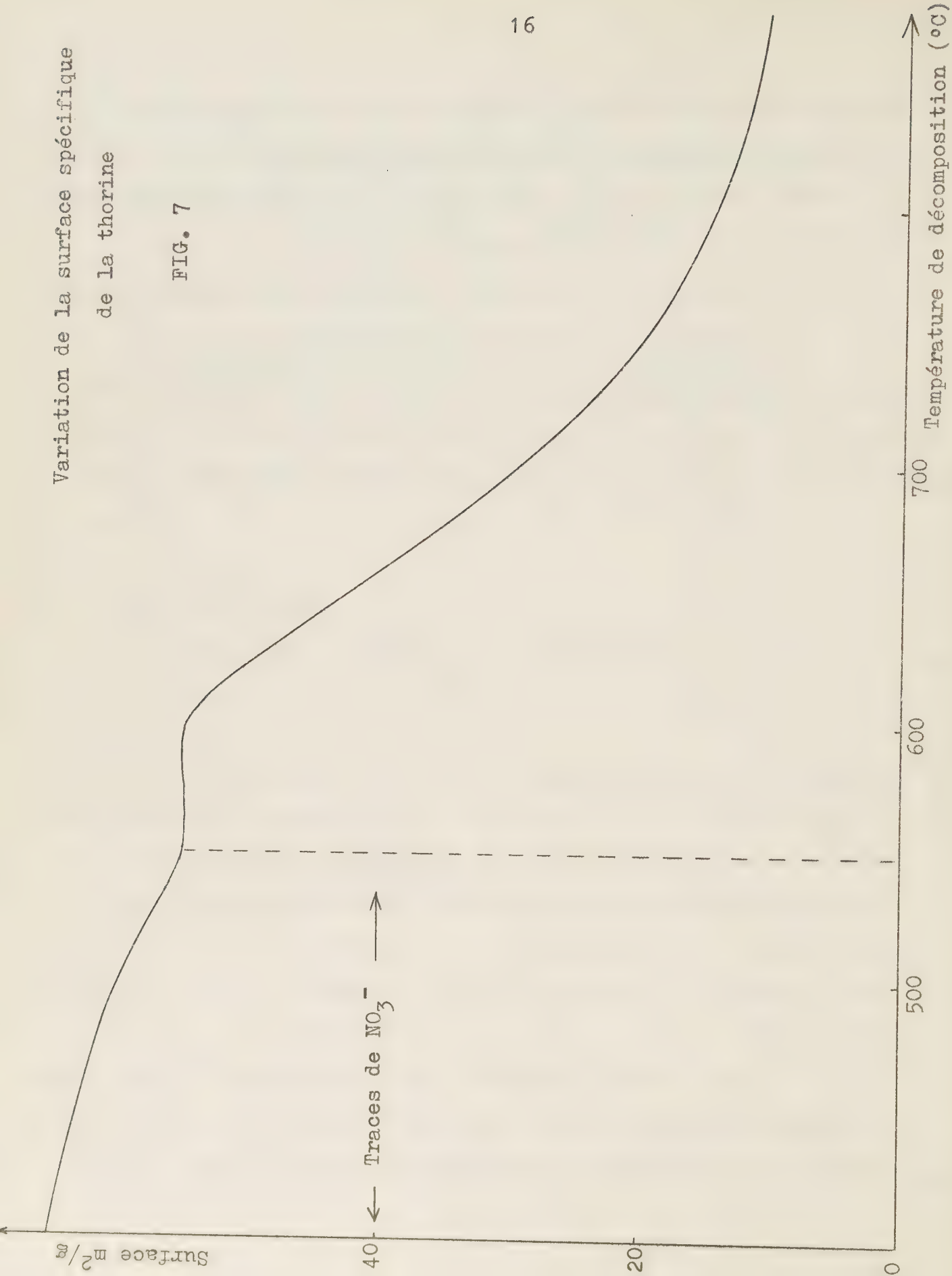
Tableau I

Le test à la brucine permet de déceler 0,5 mg/l d'ions nitrate et il est spécifique dans notre cas. Dans 10 cm³ d'acide sulfurique concentré pur nous dissolvons 0,02 g de brucine⁽¹⁹⁾. Lorsque l'on met en présence de cette solution un échantillon de thorine contenant des ions nitrate, il se développe à la surface du solide une coloration rouge qui passe rapidement à l'orange et évolue lentement jusqu'au jaune verdâtre.

Ce test étant négatif sur nos oxydes dès que la température de calcination atteint 550°C, nous pouvons en conclure que la thorine obtenue ne contient plus de quantités décelables d'ions nitrate.

Variation de la surface spécifique
de la thorine

FIG. 7



Il est important, pour la réaction que nous étudions, de les éliminer aussi complètement que possible, puisque des deux oxydes d'azote auxquels leur décomposition donne naissance, NO_2 oxyde CO ⁽²⁰⁾ et NO ralentit son oxydation⁽²¹⁾.

Il est évident que des températures très supérieures à 600°C permettraient à coup sûr l'élimination complète des dernières traces d'ions nitrate. Mais la courbe de la figure 7 montre que la surface spécifique subirait une diminution préjudiciable à l'activité catalytique de la thorine.

On doit donc trouver un compromis entre l'existence d'une dénitrification aussi complète que possible et la nécessité d'une surface spécifique aussi grande que possible, et c'est pourquoi une température de calcination de 550 à 600° nous paraît optimale.

La surface spécifique de l'oxyde obtenu est de l'ordre de $55 \text{ m}^2/\text{g}$, valeur nettement supérieure à celles trouvées couramment et qui restent de l'ordre de $30 \text{ m}^2/\text{g}$ (22,23).

La densité de la poudre, mesurée par pycnométrie sous vide, après dégazage à 200° pendant 2 h est de 9,21, (alors que la densité théorique est 10,05) ce qui correspond à une porosité d'environ 8 %⁽²⁴⁾.

Le cliché de la figure 8 permet de comparer le diagramme de diffraction de rayons X de la thorine obtenue dans ces conditions (partie supérieure) au diagramme donné par la même thorine calcinée à 1000°C (partie inférieure). On voit que l'oxyde "cru" donne des raies larges et floues et est donc formé de cristallites de petites dimensions, ce qui constitue un facteur favorable à l'activité cata-



FIG. 8

Clichés de la thorine préparée par décomposition
du nitrate de thorium

Partie supérieure	-	à 600° C
Partie inférieure	-	à 1000° C

lytique.

Mais au contact de l'atmosphère, cette thorine, en raison même de sa grande surface spécifique, adsorbe rapidement divers gaz tels que la vapeur d'eau, le gaz carbonique et les vapeurs organiques. C'est ce que confirme la faible valeur de la surface spécifique ($20 \text{ m}^2/\text{g}$) obtenue pour le même catalyseur non dégazé. Ce catalyseur perd du poids lorsqu'on le chauffe sous vide poussé, et sa surface se recouvre simultanément d'un dépôt de carbone dû au cracking des hydrocarbures adsorbés⁽²⁵⁾.

Il nous sera donc nécessaire, avant chaque expérience, de brûler à l'air ces composés organiques puis de désorber sous vide les différents gaz qui restent adsorbés, afin d'obtenir une surface catalytique propre.

3- Oxyde mixte thorine-cérine

Nous nous sommes limités à un oxyde mixte de composition voisine de celle des manchons Auer, soit 1 % de cérine en poids.

Nous avons préparé le nitrate mixte de proportions correspondantes par fusion du mélange des nitrates de thorium et de cérium dans leur eau de cristallisation^(17,26) à la température de 90°C suivie d'une recristallisation.

Ce procédé nous garantit l'homogénéité du nitrate mixte et par conséquent de l'oxyde qui en est issu.

Ce dernier est préparé, comme la thorine pure par calcination à l'air du nitrate mixte, à 600°C pendant 24 heures. Nous avons vérifié que sa surface spécifique est également de $55 \text{ m}^2/\text{g}$.

CHAPITRE II

ADSORPTION SUR LA THORINE ET DESORPTION DES REACTIFS ET DU PRODUIT DE LA REACTION

A- RESULTATS ANTERIEURS

1) Adsorption de l'oxygène

Mc CONNELL et ROBERTS⁽²⁷⁾ ont récemment étudié l'adsorption de l'oxygène sur les oxydes mixtes d'uranium et de thorium à -183°C . Leurs résultats indiquent que la quantité d'oxygène chimisorbé varie linéairement avec la proportion d'oxyde d'uranium et est pratiquement nulle sur la thorine pure. Par contre, KROHN⁽²²⁾ trouve, lors de l'oxydation de l'hydrogène sur la thorine vers 250°C , un ordre partiel nul par rapport à l'oxygène, ce qu'il explique par une forte adsorption dans ses conditions expérimentales (pressions partielles d'oxygène de 20 à 50 kg/cm^2).

2) Adsorption de l'oxyde de carbone

Mc CONNELL et ROBERTS⁽²⁷⁾ ont également étudié la chimisorption de l'oxyde de carbone sur la thorine. Ils obtiennent des taux de

recouvrement variant de 0,8 à 0,1 quand la température passe de -183°C à 23°C sous des pressions partielles de 100 mm de mercure.

Comparant leurs résultats à ceux de GARNER, GRAY et STONE (28) relatifs à l'adsorption de ce même gaz par ZnO , Cu_2O et NiO , ils considèrent que cette chimisorption se produit sur les sites métalliques et est accompagnée d'un transfert d'électrons de l'adsorbat vers l'oxyde.

Enfin, étudiant l'action de l'oxyde de carbone sur la thiorine à des températures supérieures à 500°C , ROBERTS, WALTER et WHEELER (29) ont mis en évidence la formation d'un dépôt de carbone dû à la dismutation de CO .

3) Adsorption de gaz carbonique

Contrairement à l'adsorption de l'oxygène et de l'oxyde de carbone, l'adsorption du gaz carbonique sur la thiorine ainsi que sa désorption ont fait l'objet d'une étude approfondie dans un domaine de température compris entre 100 et 500°C . PITT (30) considère qu'il existe sur la thiorine deux types de sites, dont l'un ne serait actif qu'à une température inférieure à 200°C et il suggère la possibilité de la formation superficielle d'ions carbonate très mobiles. Les taux de recouvrement qu'il obtient, varient de 0,30 à 0,50.

En ce qui concerne la désorption du gaz carbonique, PITT trouve que la variation du taux de recouvrement est une fonction linéaire du logarithme du temps.

D'une part, en effet, il admet que l'énergie d'activation de

désorption E_d est fonction linéaire du taux de recouvrement θ ,

$$E_d = E_0 - a\theta \quad (\text{II}, 1)$$

D'autre part, d'après la théorie du calcul absolu de la vitesse de désorption d'un gaz adsorbé sans dissociation⁽³¹⁾, il écrit:

$$\frac{d\theta}{dt} = - K_0 \theta \frac{kT}{h} e^{-E_d/RT} \quad (\text{II}, 2)$$

expression dans laquelle T est la température absolue, k , h et R respectivement les constantes de Boltzmann, de Planck et des gaz parfaits, K_0 une constante directement reliée au nombre de sites par cm^2 .

L'équation précédente peut être écrite

$$\frac{d\theta}{dt} = - A e^{\frac{a\theta}{RT}} \quad (\text{II}, 3)$$

où A est en première approximation une constante, si les variations de l'exponentielle l'emportent dans l'équation différentielle (II,2).

Soit en intégrant :

$$-\frac{RT}{a} e^{-\frac{a\theta}{RT}} = At + C \quad (\text{II}, 4)$$

$$\text{avec } C = -\frac{RT}{a} e^{-\frac{a\theta_0}{RT}}$$

θ_0 étant le taux de recouvrement au temps $t = 0$

D'où:

$$e^{a(\theta_0 - \theta)/RT} = \frac{a AT}{RT} e^{a\theta_0/RT} + 1$$

En supposant qu'au second membre, l'unité peut être négligée devant le terme exponentiel, nous obtenons :

$$\frac{a(\theta_o - \theta)}{RT} = \ln t + \ln \frac{aA}{RT} e^{a\theta_o / RT}$$

ce qui peut s'écrire:

$$\theta_o - \theta = 2,3 \frac{RT}{a} \log t + K$$

Cette relation a été vérifiée par PITT pour des valeurs moyennes du taux de recouvrement.

B- ETUDE DE L'ADSORPTION SUR LA THORINE PURE

1) Adsorption de l'oxygène

Préparée dans les conditions indiquées au chapitre précédent, la thorine n'adsorbe pratiquement pas d'oxygène entre 250° et 400°C, sous des pressions de 100 mm de mercure, voisines de celles utilisées lors de la réaction d'oxydation.

2) Adsorption de l'oxyde de carbone

L'étude de la chimisorption de l'oxyde de carbone sur la thorine est compliquée par l'intervention de la dismutation décelable dès avant 300° C.

Toutefois la cinétique de cette dernière réaction est lente vis à vis de celle de l'adsorption aux températures auxquelles nous opérons⁽²⁹⁾. En conséquence, les isothermes d'adsorption de la figure

9 ne sont influencées que dans leur partie terminale par la dismutation. Ils montrent que $0,88 \cdot 10^{-4}$ moles/g d'oxyde de carbone ($\theta \simeq 0,20$) sont adsorbés en 10 minutes sous des pressions partielles voisines de 100 mm de mercure à des températures voisines de 330°C . L'énergie d'activation correspondante est voisine de 2 kcal/mole.

3) Adsorption du gaz carbonique

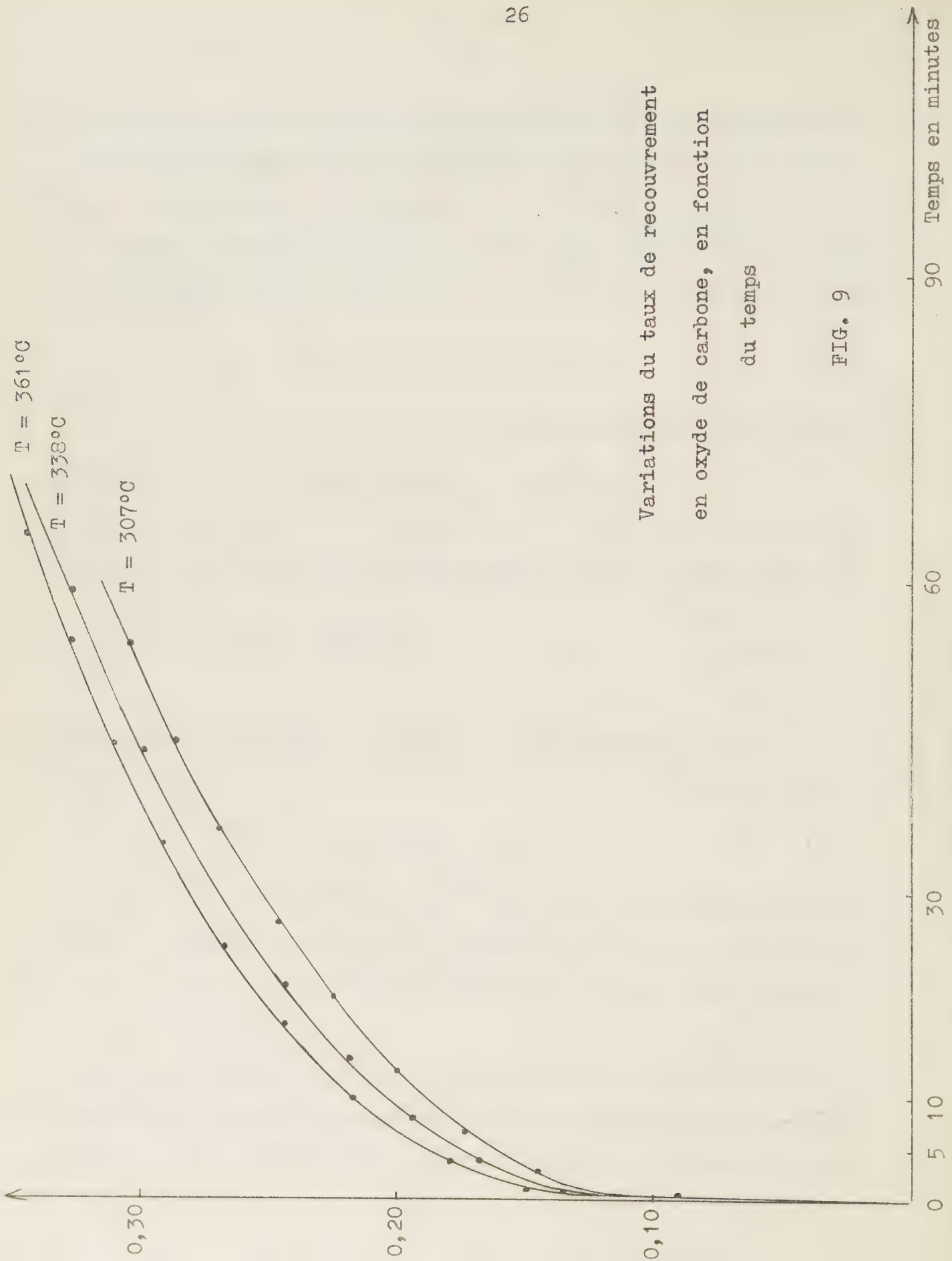
Dans des conditions expérimentales sensiblement identiques à celles choisies pour la chimisorption de l'oxyde de carbone, la thorine adsorbe $1,6 \cdot 10^{-4}$ moles/g de gaz carbonique dès l'introduction de ce gaz ($\theta = 0,36$) ce qui représente plus de 80 % de la quantité adsorbée en 4 heures ($0,41 < \theta < 0,44$)

4) Adsorption d'oxygène sur une couche d'oxyde de carbone préalablement adsorbé

Nous avons réalisé la séquence suivante :

- a) Adsorption de CO ($1,537 \cdot 10^{-4}$ moles/g à 338°C)
- b) Désorption sous vide primaire, il part alors $0,453 \cdot 10^{-4}$ moles/g et il reste donc, $1,084 \cdot 10^{-4}$ moles/g de CO.
- c) Adsorption d'oxygène

Nous avons constaté que l'oxygène s'adsorbe sur l'oxyde de carbone préalablement adsorbé. Nous observons en effet une augmentation de poids de $0,547 \cdot 10^{-4}$ moles/g, ce qui correspond à 1 % près,



à la stœchiométrie de la réaction :



C- ETUDE DE LA DESORPTION

1) "Réversibilité" de l'adsorption de l'oxyde de carbone

Nous avons réalisé l'expérience suivante à l'aide de la trompe à chute :

- a) Adsorption de $1,07 \cdot 10^{-4}$ moles/g d'oxyde de carbone à 250°C.
 - b) Désorption pendant 24 heures à la même température de $0,48 \cdot 10^{-4}$ moles/g de gaz, constitués par 99 % d'oxyde de carbone et 1 % de gaz carbonique (provenant sans doute d'une légère dismutation malgré la température modérée).
 - c) Par chauffage à 300°C pendant 24 heures, nous recueillons $0,36 \cdot 10^{-4}$ moles/g constitués par 98,5 % d'oxyde de carbone et 1,5 % de gaz carbonique. Les $0,23 \cdot 10^{-4}$ moles/g restants sont désorbés à plus haute température en tant qu'oxyde de carbone à 98 %.
- Par conséquent l'oxygène de l'adsorbant ne semble pas réagir avec le CO adsorbé.

2) Désorption du produit de la réaction $\text{CO}_{(a)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 (g)$

Après avoir adsorbé $1,07 \cdot 10^{-4}$ moles/g d'oxyde de carbone, et désorbé $0,48 \cdot 10^{-4}$ moles/g à 250°C, la thorine recouverte par $0,59 \cdot 10^{-4}$ moles/g de CO, a adsorbé $0,29 \cdot 10^{-4}$ moles/g d'oxygène.

Les gaz de désorption ($0,40 \cdot 10^{-4}$ moles/g pendant 24 heures à 400°C) sont constitués uniquement par du gaz carbonique. Par chauffage à 500°C , nous recueillons $0,17 \cdot 10^{-4}$ moles/g supplémentaires de ce même gaz, soit au total, la quantité correspondant à 4 % près, à la quantité de réactifs mis en jeu .

3) Désorption du gaz carbonique

La figure 10 donne les isothermes de désorption du gaz carbonique et la figure 11 montre que la relation

$$\theta_0 - \theta = \frac{2,3}{a} \frac{RT}{\log t + K}$$

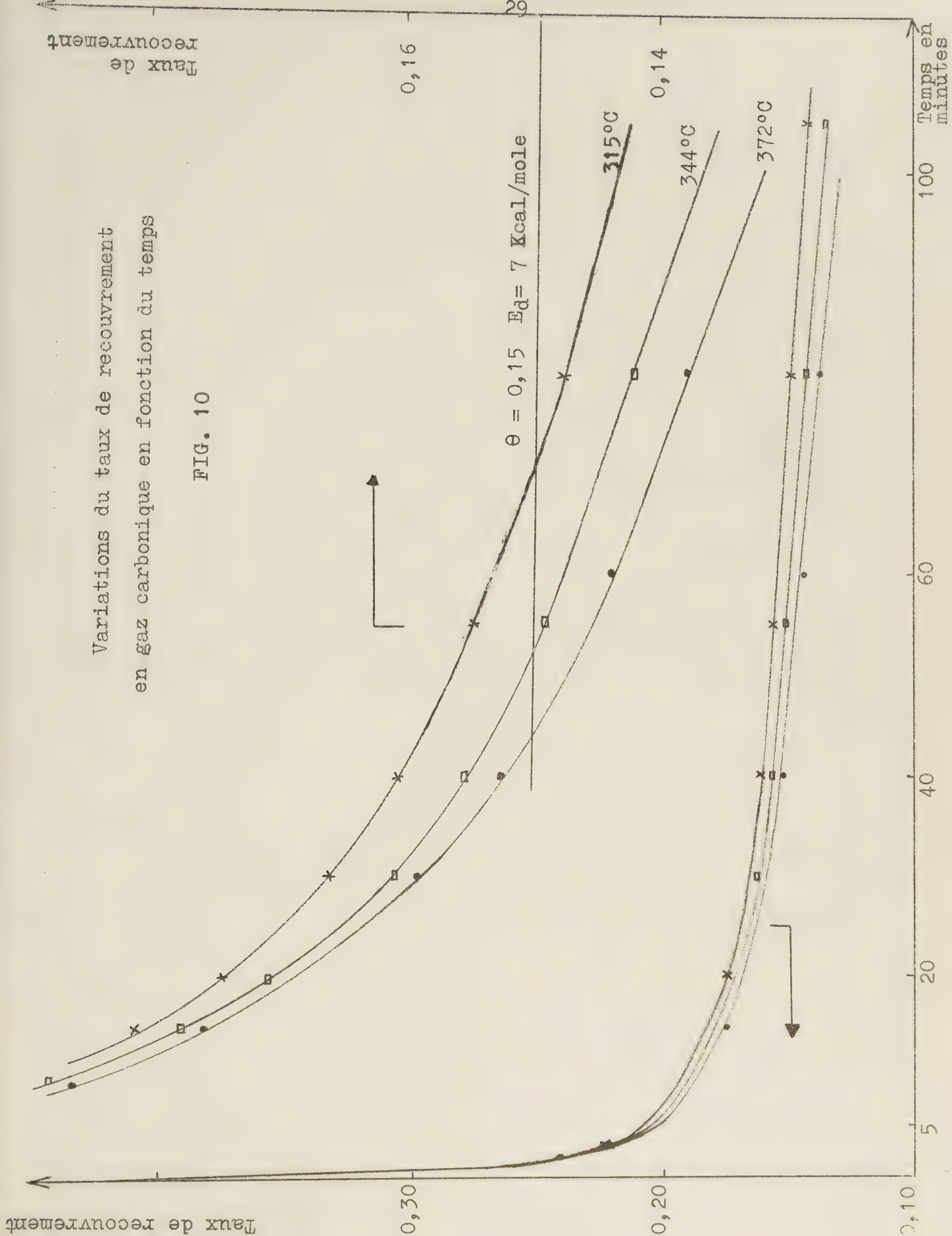
est vérifiée pour des taux de recouvrement compris entre 0,12 et 0,20 avec $a = 53$ kcal/mole environ.

A l'aide de la relation (II,2) nous avons calculé que pour $\theta = 0,15$, l'énergie d'activation de désorption est égale à 7 kcal/mole.

Il en résulte que pour un taux de recouvrement $\theta = 0,25$, voisin de celui de l'oxyde de carbone, que l'on peut donc supposer être le taux de recouvrement initial en gaz carbonique lors de la réaction, l'énergie d'activation de désorption est égale à 1,7 kcal/mole.

D- ETUDE DE L'ADSORPTION SUR LA THORINE DOPEE

Les figures 12 et 13 montrent que dans les mêmes conditions expérimentales, la thorine dopée par 1 % de cérine adsorbe plus de gaz carbonique et moins d'oxyde de carbone que la thorine pure.



Variations du taux de recouvrement
en fonction du logarithme du temps

FIG. 11

$T = 372^{\circ}\text{C}$

$a = 52,5$

$T = 344^{\circ}\text{C}$

$a = 53,1$

$T = 315^{\circ}\text{C}$

$a = 56,9 \text{ Kcal/mole}$

0,250

0,225

0,20

5 mn 10 mn

0,5

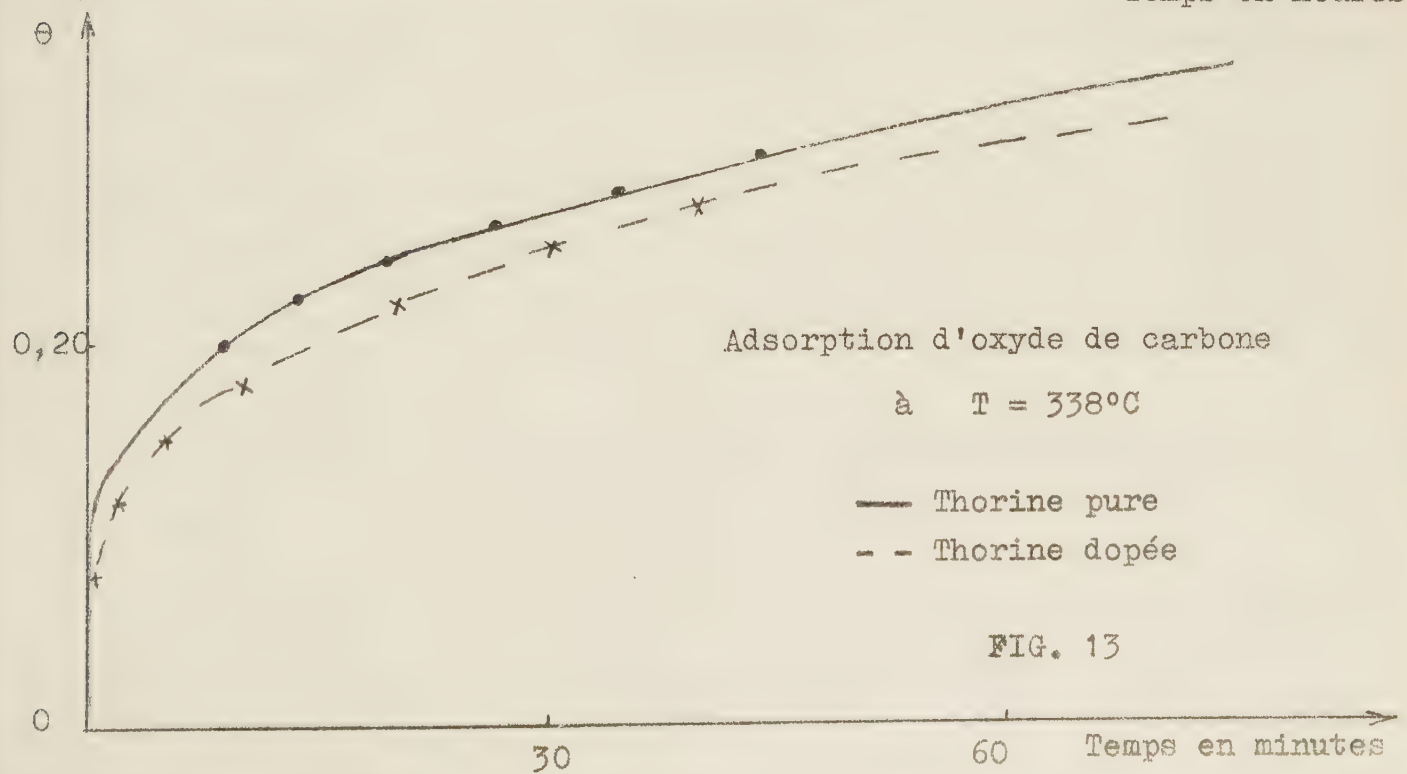
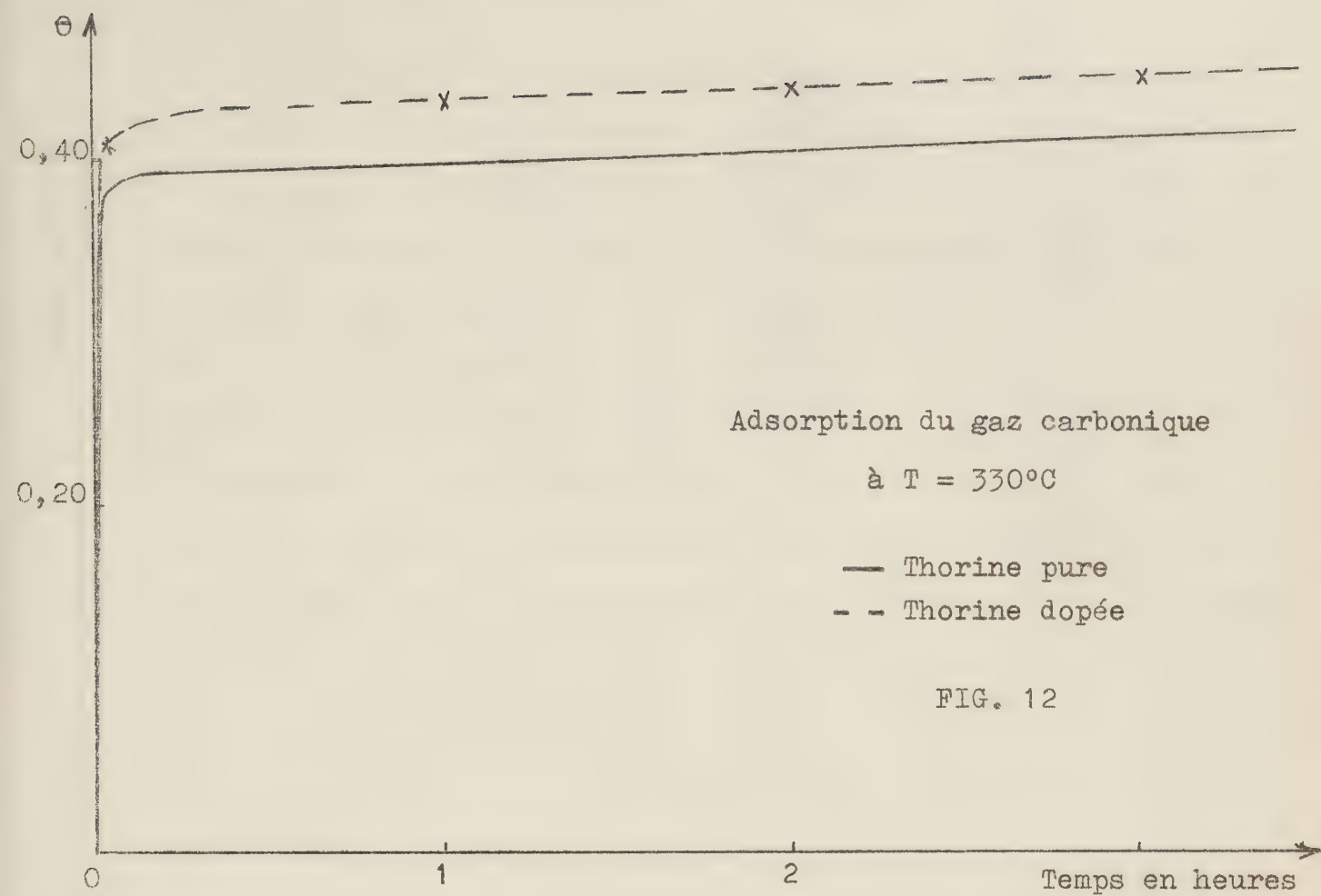
1

1,5

100 mn

2

log t



Adsorption d'oxygène sur
l'oxyde de carbone préalablement adsorbé

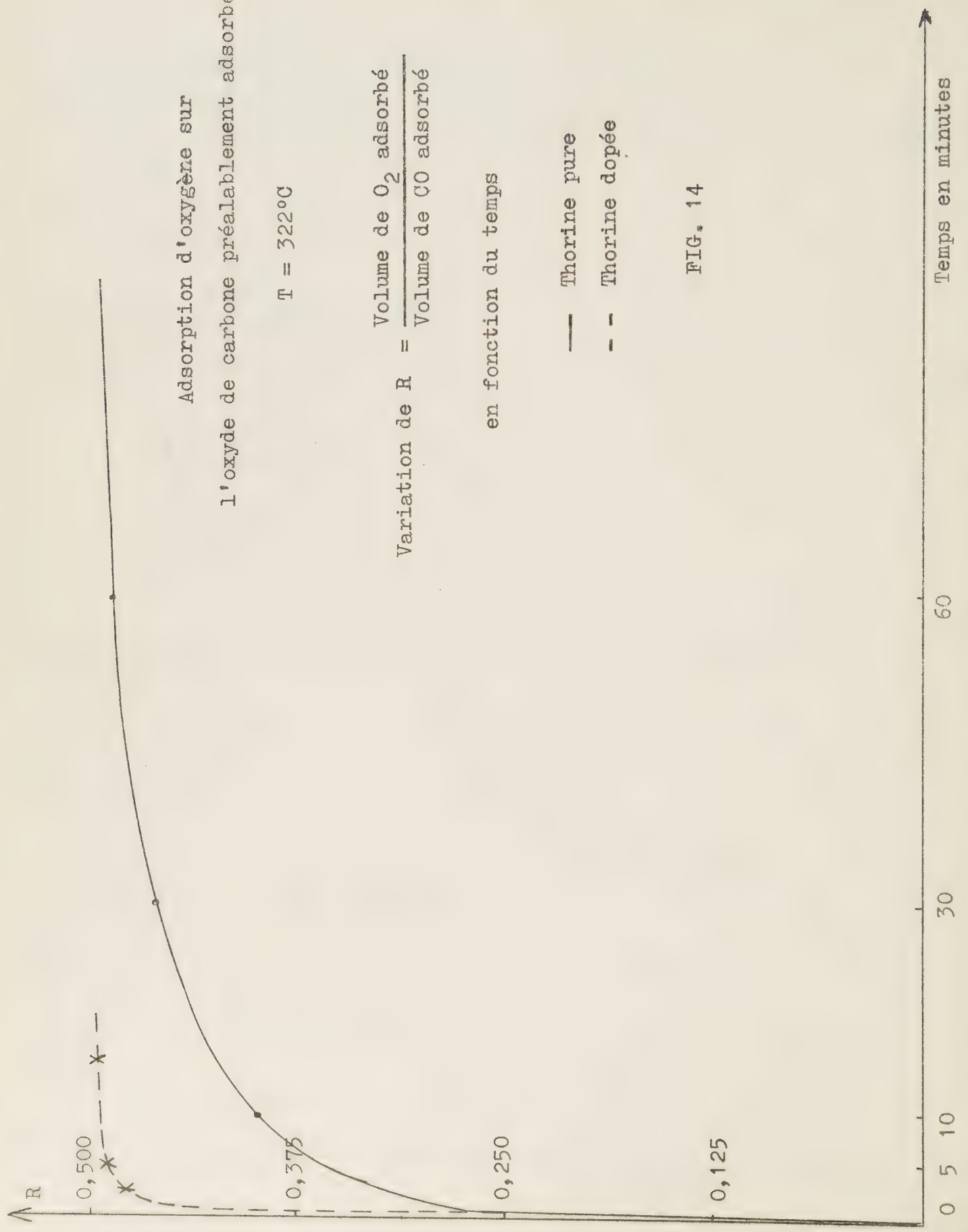
T = 322°C

$$\text{Variation de R} = \frac{\text{Volume de O}_2 \text{ adsorbé}}{\text{Volume de CO adsorbé}}$$

en fonction du temps

- Thorine pure
- - Thorine dopée

FIG. 14



La figure 14 montre que l'oxygène s'adsorbe plus vite sur l'oxyde de carbone préalablement adsorbé quand la thorine est dopée.

Ce fait particulièrement important pour la cinétique de la réaction catalysée, peut être mis en évidence directement par une expérience "différentielle" à la balance Sartorius. Nous pouvons en effet charger une nacelle de thorine pure, l'autre nacelle de thorine dopée préparée dans les mêmes conditions et comparer immédiatement les quantités de gaz adsorbés. Nous avons ainsi confirmé que la vitesse d'adsorption de l'oxygène sur une couche d'oxyde de carbone préalablement adsorbé, est effectivement plus grande sur la thorine dopée que sur la thorine pure.

E- CONCLUSIONS

L'étude qui vient d'être résumée nous montre que :

- 1) l'oxygène ne s'adsorbe pratiquement pas sur une surface de thorine désorbée,
- 2) l'oxyde de carbone s'adsorbe réversiblement c'est-à-dire qu'il se désorbe en tant que tel, ce qui exclut la mise en jeu de l'oxygène du solide, qu'il s'agisse de l'oxygène réticulaire ou de l'oxygène interstitiel,
- 3) l'oxygène se fixe sur l'oxyde de carbone préalablement adsorbé à raison d'une demi-mole par mole de CO ,
- 4) la thorine dopée au cérium adsorbe plus de gaz carbonique mais moins d'oxyde de carbone que la thorine pure et la vitesse de fixation

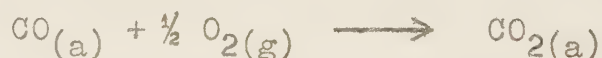
tion de l'oxygène sur l'oxyde de carbone préalablement adsorbé est plus grande.

Ces résultats traduisent une interaction entre les gaz adsorbés et l'adsorbant, interaction que l'étude de la conductibilité électrique de ce dernier va nous permettre d'interpréter (chapitre III).

Ils nous autorisent dès maintenant à prévoir les étapes du mécanisme réactionnel qui a lieu lorsqu'un mélange d'oxygène et d'oxyde de carbone est mis au contact d'une surface de thorine :

Il se produit d'abord une adsorption de CO vraisemblablement sur les sites métalliques de la surface, puisque CO est désorbé en tant que tel⁽³²⁾. Il est d'ailleurs connu qu'une telle adsorption se fait avec une très faible énergie d'activation.

Sur l'oxyde de carbone adsorbé, vient ensuite se fixer l'oxygène selon la réaction:



Enfin le gaz carbonique se désorbe, avec une énergie d'activation fonction du taux de recouvrement, mais en tous cas, inférieure à 15 kcal/mole(E_0) dans le cas de la thorine non dopée.

L'étude cinétique qui sera faite au chapitre IV nous permettra de savoir quelle est celle de ces trois étapes qui détermine la vitesse de la réaction d'oxydation.

CHAPITRE III

ETUDE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DE LA THORINE

L'intérêt de l'étude de la conductivité électrique d'un solide catalytique n'est plus à démontrer, spécialement lorsque ce solide est un semi-conducteur⁽³³⁾ ce qui est le cas de la thorine.

D'une part, en effet, le type n ou p de semi-conductivité influe sur la facilité de l'adsorption de molécules acceptrices (O_2 , CO_2) ou donatrices d'électrons (H_2 , CO).

D'autre part, ces molécules s'adsorbent en acquérant des charges de l'un ou l'autre signe aux dépens de l'adsorbant et la conductivité de celui-ci s'en trouve modifiée.

Enfin, lorsque des molécules réagissent à l'interface solide-gaz, c'est-à-dire lorsqu'une réaction catalysée a lieu, on peut relier les variations de la conductivité observées aux différentes étapes du mécanisme réactionnel.

A- RESULTATS ANTERIEURS

De nombreux travaux ont été entrepris sur l'étude de la conductivité électrique de la thorine mais les résultats en sont

contradictaires.

Pour certains auteurs^(34,35) la thorine serait un semi-conducteur de type n par défaut d'oxygène alors que pour d'autres^(36,37) elle serait un semi-conducteur de type p par excès d'oxygène.

Voici deux exemples de travaux en conclusions divergentes : FOEX⁽³⁸⁾ étudiant un échantillon de thorine pure comprimée à 3000 kg/cm² et calcinée à 2100°C trouve, en opérant sous vide, une énergie d'activation de conduction de 1,5 eV (= 34 kcal). Par ailleurs, la conductivité augmente en atmosphère oxydante et diminue en atmosphère réductrice, ce qui est caractéristique du type p.

D'autre part, TAKAHASHI⁽³⁹⁾ étudiant les variations de la conductivité avec la pression d'oxygène vérifie la relation

$$\sigma = \sigma_0 + c p_{O_2}^{-0,5}$$

qui traduit une semi-conductivité de type n.

En fait, il est très vraisemblable que la semi-conductivité intrinsèque de la thorine est masquée dans la plupart des cas, en raison de la largeur de la bande interdite (6,5 eV d'après MESNARD⁽⁴⁰⁾, de l'ordre de celle du diamant) et que l'on observe le plus fréquemment une semi-conductivité d'impuretés soit n, soit p, selon le mode de préparation de l'échantillon.

En conclusion, tout semble dépendre, là encore, de l'histoire du catalyseur⁽⁴¹⁾.

B- RESULTATS EXPERIMENTAUX1) Variations de la conductivité sous vide avec la température

Le tableau suivant donne les valeurs de la conductivité de notre thorine portée sous vide à différentes températures.

T°C	300	350	400	450	550
σ (ohm ⁻¹ cm ⁻¹)	$3 \cdot 10^{-12}$	$1,6 \cdot 10^{-11}$	$6,5 \cdot 10^{-11}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-9}$

On y remarque :

1°) que ces valeurs sont très faibles. En raison de l'état de division du produit, il s'agit d'une conductivité superficielle⁽⁴²⁾, la seule qui soit importante dans notre cas.

2°) que ces valeurs augmentent avec la température selon la loi

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_c/RT}$$

comme le montre la figure 15, avec $E_c = 27$ kcal/mole soit 1,2 eV.

Par ailleurs, le signe de l'effet thermoélectrique indique que la semi-conductivité est de type p.

Nous sommes alors en mesure de préciser le schéma des bandes d'énergie de notre thorine.

$$\sigma = (\mu_e n + \mu_p p) e$$

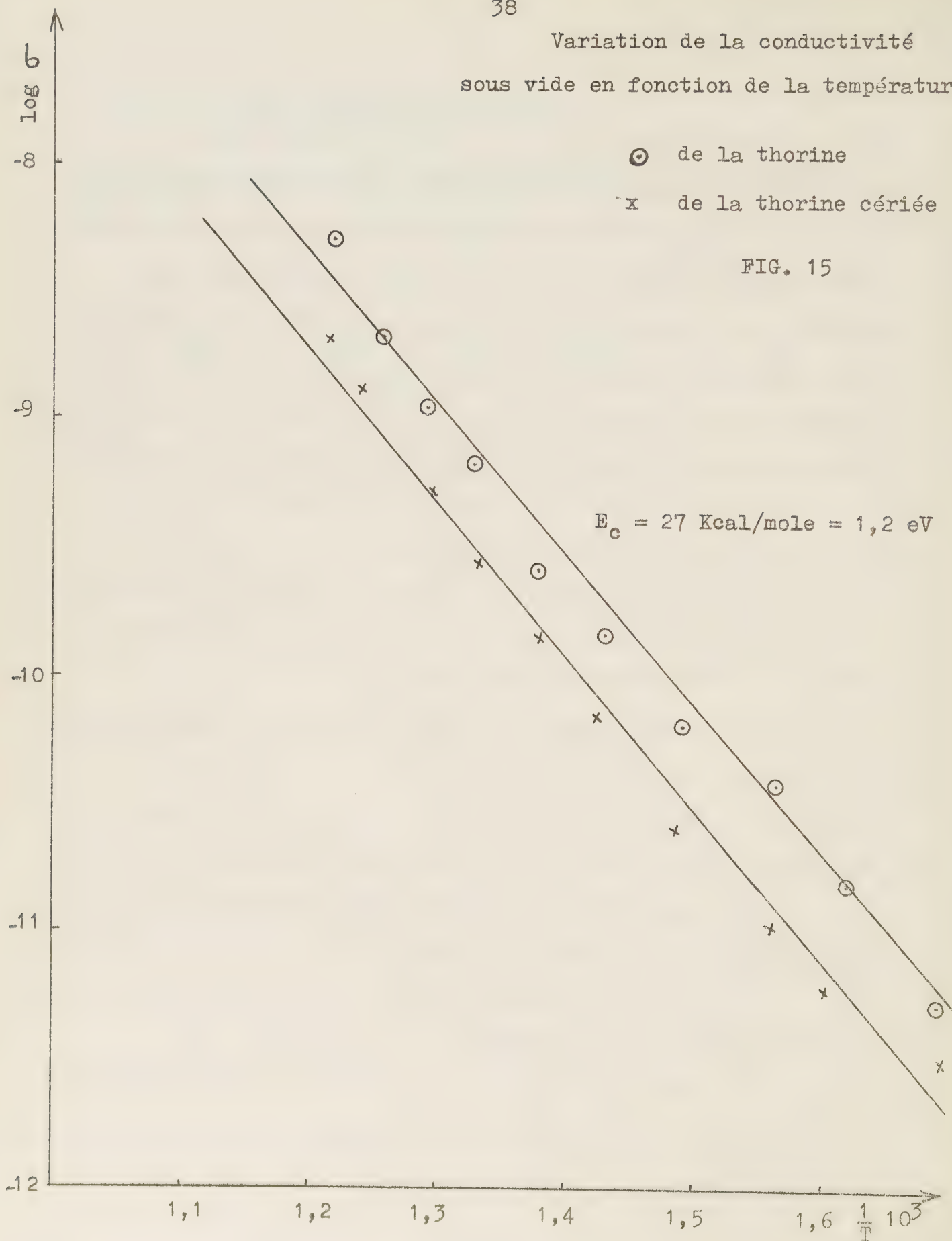
expression dans laquelle n et p sont respectivement les concentrations en électrons et en trous, μ_e et μ_p les mobilités.

Variation de la conductivité
sous vide en fonction de la température

⊙ de la thorine

x de la thorine cériée

FIG. 15



La variation de chacune de ces variables en fonction de la température donne la relation entre σ et T . Or les mobilités variant comme $T^{-3/2}$, leurs variations peuvent être négligées devant celles des concentrations en porteurs qui sont des fonctions exponentielles de la température.

Dans le cas d'un semi-conducteur p , nous supposons que les électrons, porteurs minoritaires, sont en nombre négligeable devant celui des trous, porteurs majoritaires.

Nous ne considérerons donc que l'équilibre :



Soient m , i et p les concentrations respectives.

Appliquons la loi d'action de masse,

$$\frac{pi}{m} = A e^{-\mathcal{E}'/RT} = K$$

La neutralité électrique de l'ensemble se traduit par $i = p$

$$\text{Donc } p^2 = mK$$

Mais m , concentration en accepteurs non ionisés, étant constant à une température donnée, cette dernière équation peut s'écrire

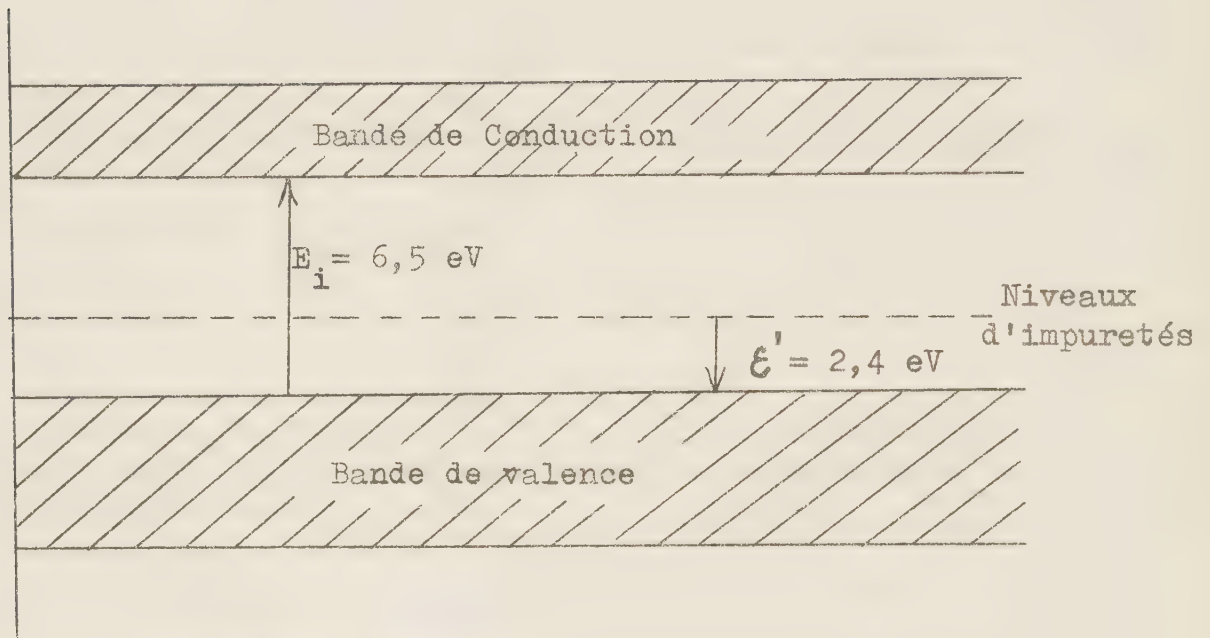
$$p = A' e^{-\frac{\mathcal{E}'}{2RT}}$$

Finalement, avec les hypothèses faites, on obtient:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\mathcal{E}'}{2RT}}$$

Donc dans le cas actuel $\mathcal{E}' = 2,4 \text{ eV}$ (fig.16)

Ce niveau accepteur pourrait être dû à des ions oxygène excédentaires. D'une part en effet, la décomposition thermique du nitrate, d'où



Bandes d'énergie de la thorine étudiée

FIG. 16

est issue notre thorine, libère de l'oxygène. D'autre part il est connu⁽⁴³⁾ que le réseau cubique à faces centrées de la thorine permet l'insertion d'atomes d'oxygène.

2) Variations de la conductivité en fonction de la pression des gaz

a) Influence de l'adsorption des gaz purs

α . Oxygène

La conductivité augmente très faiblement lorsque la pression d'oxygène augmente (fig. 17) ce qui confirme d'une part le caractère p de la semi-conductivité et d'autre part la très faible adsorption d'oxygène.

β . Oxyde de carbone

L'introduction de pressions croissantes de CO au contact de la thorine (à une température inférieure à 250°C pour éviter la dismutation) provoque une diminution de la conductivité (fig. 17) comme il est normal pour un semi-conducteur p.

γ . Gaz carbonique

L'introduction de pressions croissantes de CO₂ doit provoquer une augmentation de la conductivité, ce qui est effectivement constaté (fig.17).

b) Influence des gaz réagissants

Nous avons réalisé la séquence suivante:

1°) Adsorption de CO sur la thorine, provoquant une diminution de

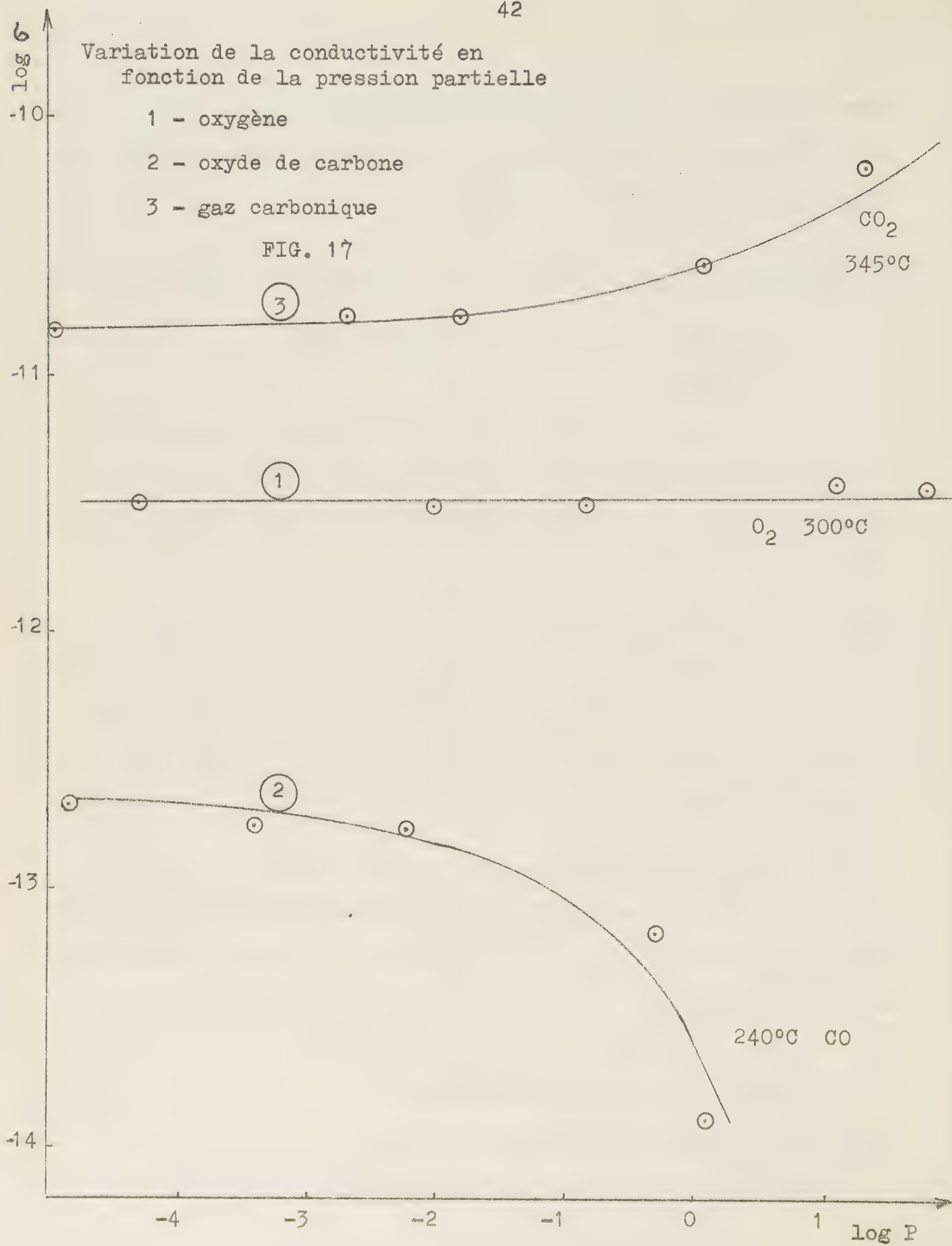
Variation de la conductivité en
fonction de la pression partielle

1 - oxygène

2 - oxyde de carbone

3 - gaz carbonique

FIG. 17



de la conductivité.

2°) Adsorption d'oxygène sur le CO préalablement adsorbé.

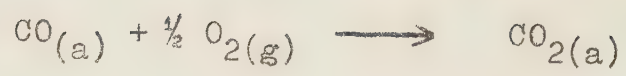
La conductivité augmente jusqu'à une valeur voisine de celle mesurée sous la pression correspondante de gaz carbonique.

c) L'addition de 1 % en poids de cérine à la thorine diminue la conductivité du solide (fig. 15) ce qui est en accord avec les résultats antérieurs de FOEX⁽⁴⁴⁾. En effet les atomes de Cérium se substituent aux atomes de Thorium dans le réseau de la thorine⁽⁴⁵⁾, non seulement à l'état de Ce^{4+} , mais aussi de Ce^{3+} , c'est-à-dire avec un électron 4f supplémentaire qui se comporte comme un centre donneur et fait décroître la semi-conductivité p du solide. Ceci explique que la thorine cériée adsorbe plus de molécules acceptrices (CO_2) et moins de molécules donatrices (CO) que la thorine non dopée (chapitre II). En effet, le niveau de Fermi de cette dernière est situé plus bas.

3) Conclusions

a) La thorine que nous avons préparée a une semi-conductivité superficielle de type p.

b) Les mesures effectuées en présence de gaz adsorbés confirment le mécanisme proposé en fin du chapitre précédent : L'oxyde de carbone s'adsorbe sur la thorine, et l'interaction de l'oxygène sur le CO préalablement adsorbé confère au catalyseur une conductivité voisine de celle qu'elle a sous atmosphère de gaz carbonique, ce qui peut se traduire par la réaction :



CHAPITRE IV

ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION D'OXYDATION DE L'OXYDE DE CARBONE
SUR LA THORINE PURE OU DOPEE

A- RAPPELS SUR LA REACTION EN PHASE HOMOGENE1- Thermodynamique

Il est bien connu que la réaction $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$ est déplacée de manière pratiquement complète vers la droite aux températures auxquelles nous opérons. En effet ΔG_T^0 égal à -6,44 kcal par mole à 3000°K, ne s'annule qu'à plus haute température, pour être positif et égal à +3,22 kcal par mole à 3500°K.

2- Cinétique

En phase homogène, la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone est une réaction en chaînes, extrêmement sensible d'ailleurs à la présence de gaz étrangers, en particulier la vapeur d'eau⁽⁴⁶⁾.

Dans les conditions de température (inférieure à 450°C) et de pression totale (inférieure à 1'atmosphère) qui sont les nôtres, a lieu l'oxydation thermique lente. Des expériences sans catalyseur nous ont montré que dans notre appareil, le taux de réaction était

de 6 % au bout de 24 h à 345°C.

La réaction non catalysée aurait dans ces conditions une énergie d'activation voisine de 40 kcal/mole⁽⁴⁷⁾.

B- RESULTATS ANTERIEURS SUR LA CATALYSE PAR LA THORINE ET LE MELANGE THORINE-CERINE

Bien que les manchons incandescents AUER aient été le principal débouché du thorium du temps de l'éclairage au gaz, la première étude de l'activité catalytique de la thorine et des mélanges thorine-cérine dans la réaction $H_2 + \frac{1}{2} O_2$ ne date que de 1924 et est due à SWAN⁽⁴⁸⁾. En 1926, GOGGUS⁽⁴⁹⁾ a étendu ces recherches à la réaction $CO + \frac{1}{2} O_2$. Ces deux auteurs, qui opèrent à une seule et même température de 450°C, s'accordent à trouver un maximum d'activité pour le mélange de proportions pondérales 99 % ThO_2 - 1 % CeO_2 , qui est précisément le constituant des manchons AUER.

En 1931, COVAUX⁽⁵⁰⁾ a repris cette étude et constaté que le maximum d'activité correspondant à cette composition pouvait être remplacé par un minimum. D'après lui, cela est dû aux différences de traitements thermiques subis lors de la préparation des échantillons. Il n'y a rien là qui doive surprendre lorsque l'on connaît l'influence de l'élaboration de toute masse active sur son activité catalytique⁽⁴¹⁾.

La dernière étude en date est l'œuvre de RIENÄCKER⁽⁵¹⁾. Cet auteur prépare ses catalyseurs par calcination des oxalates à 750-800°C. Il trouve que l'oxydation de l'hydrogène et l'oxydation

de l'oxyde de carbone, en présence d'un excès d'air, sont des réactions du premier ordre, et que le mélange à 1 % de cérine occupe bien une position particulière par rapport aux oxydes de compositions voisines. Il correspond en effet à une énergie d'activation E considérablement abaissée. Dans le cas de l'oxydation de CO , E qui est de 17 kcal/mole pour ThO_2 pure, passe par un minimum de 11 kcal/mole pour ce mélange particulier.

RIENÄCKER explique l'effet promoteur du cérium par l'existence simultanée de deux états de valence pour cet élément et tente de rattacher ce maximum d'activité catalytique au maximum de pouvoir émissif pour la même composition.

Il convient de noter que toutes les études précédentes ont été effectuées en utilisant une méthode dynamique (débit continu de gaz).

C- RESULTATS EXPERIMENTAUX

Voici le tableau de notations que nous utiliserons au cours de ce chapitre.

Gaz	Oxyde de Carbone	Oxygène	Gaz carbonique
Pressions partielles	p	p'	p''
Taux de recouvrement de la surface	θ	θ'	θ''
Ordres partiels	α	β	

Ces mêmes notations, affectées de l'indice zéro (p_0 , θ_0 ...) seront relatives au temps zéro de la réaction.

1- Ordre par rapport à l'oxyde de carbone

a) Ordre initial

Les courbes cinétiques de la figure 18 montrent les résultats obtenus en faisant varier les pressions initiales d'oxyde de carbone, tout en conservant la même pression initiale d'oxygène ($p'_0 = 134$ mm Hg).

Sachant que :

$$-\frac{dp_0}{dt} = K' (p_0)^{\alpha_0} \quad (\text{IV, 1})$$

avec $K' = K(p'_0)^{\beta_0}$, on peut écrire :

$$\log \left(-\frac{dp_0}{dt} \right) = \log K' + \alpha_0 \log p_0 \quad (\text{IV, 2})$$

La figure 19, représentant les variations de $\log \left(-\frac{dp_0}{dt} \right)$ en fonction de $\log p_0$, montre que α_0 est voisin de 0,3 .

b) Ordre en cours de réaction

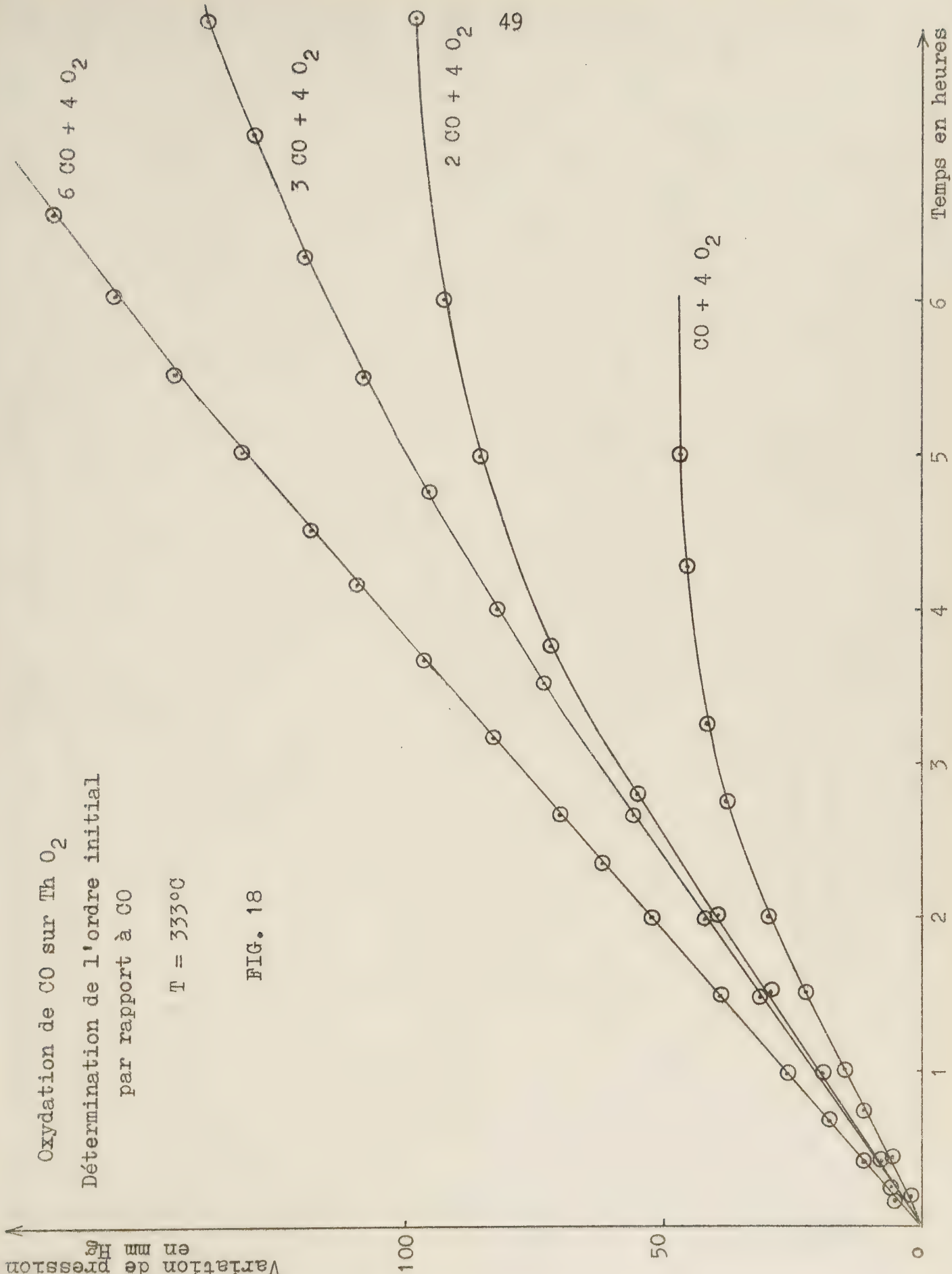
Nous avons opéré sous une pression d'oxygène constante et égale à sa tension de vapeur saturante à la température de l'azote bouillant ($p'_0 = 160$ mm Hg) pour n'enregistrer que des variations de pression dues à la disparition de l'oxyde de carbone (qui a une tension de vapeur suffisamment élevée à 77°K - 400 mm Hg - pour ne pas être condensé).

Variation de pression
en mm Hg

Oxydation de CO sur Th O₂
Détermination de l'ordre initial
par rapport à CO

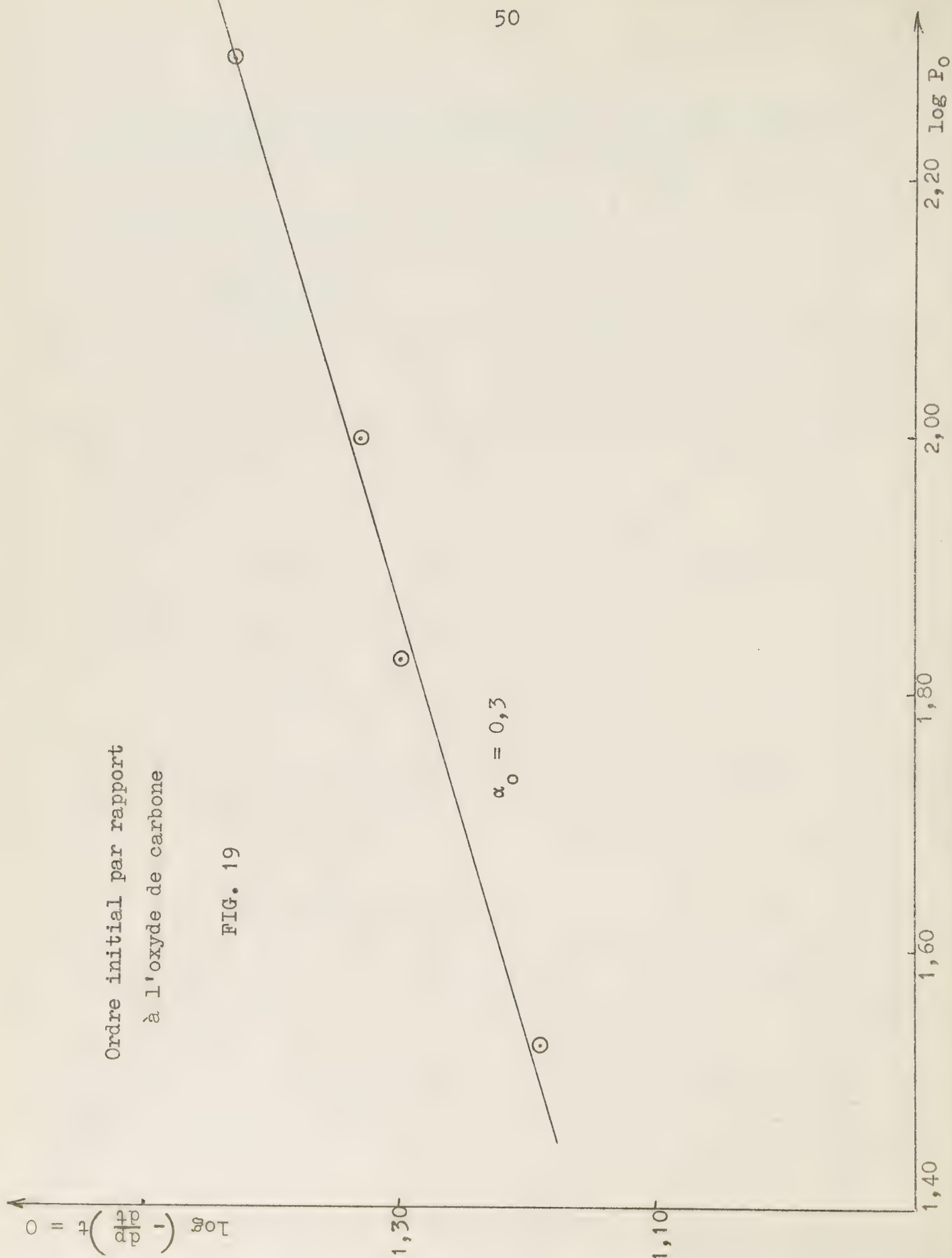
T = 333°C

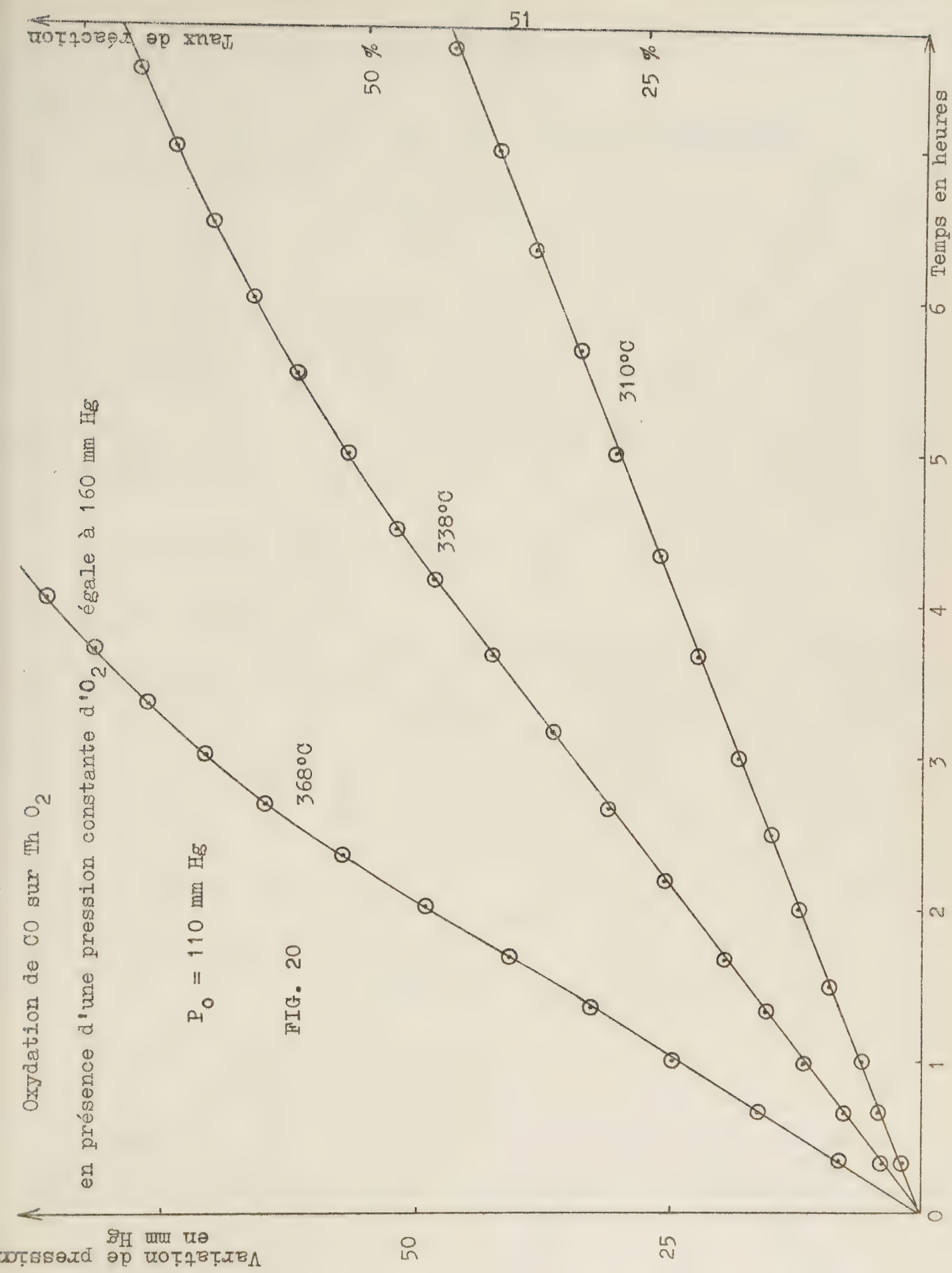
FIG. 18

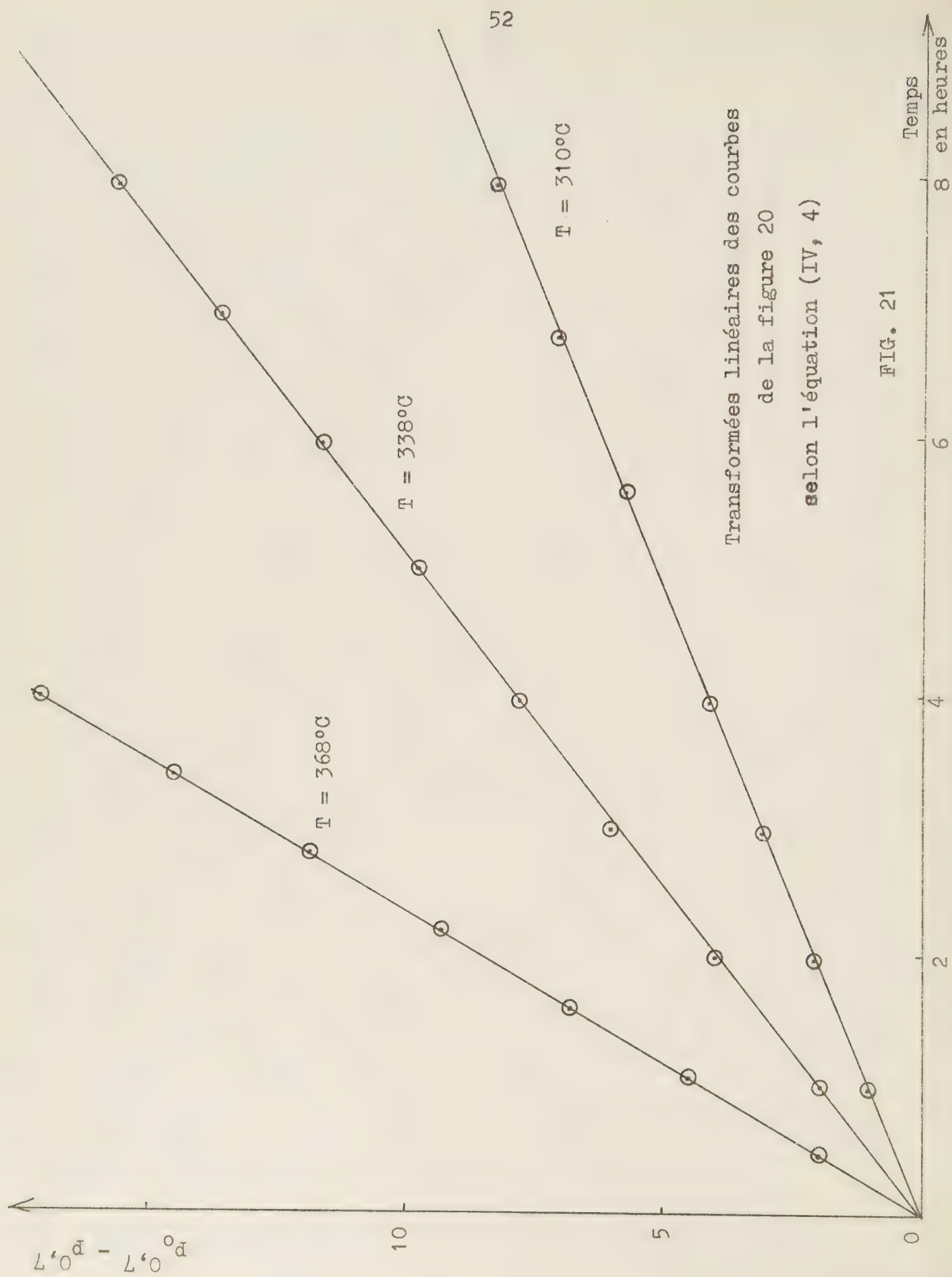


Ordre initial par rapport
à l'oxyde de carbone

FIG. 19







La figure 20 représente les courbes cinétiques.

Par intégration de

$$- \frac{dp}{dt} = K' p^\alpha \quad (\text{IV}, 3)$$

on obtient

$$\frac{1}{1-\alpha} \left(p_0^{1-\alpha} - p^{1-\alpha} \right) = K't \quad (\text{IV}, 4)$$

La figure 21 montre les droites obtenues en remplaçant α par 0,3 dans l'équation (IV, 4). Nous confirmons donc par la méthode d'intégration l'ordre initial trouvé.

2- Ordre par rapport à l'oxygène

a) Ordre initial

Opérant de la même façon que pour l'oxyde de carbone, nous avons déterminé l'ordre initial par rapport à l'oxygène en conservant p_0 constante et égale à 200 mm et en travaillant à 338°C.

La transformée linéaire de l'équation :

$$- \frac{dp'_0}{dt} = K'' (p'_0)^{\beta_0} \quad (\text{IV}, 5)$$

dans laquelle $K'' = K(p_0)^{\alpha_0}$,

qui peut s'écrire :

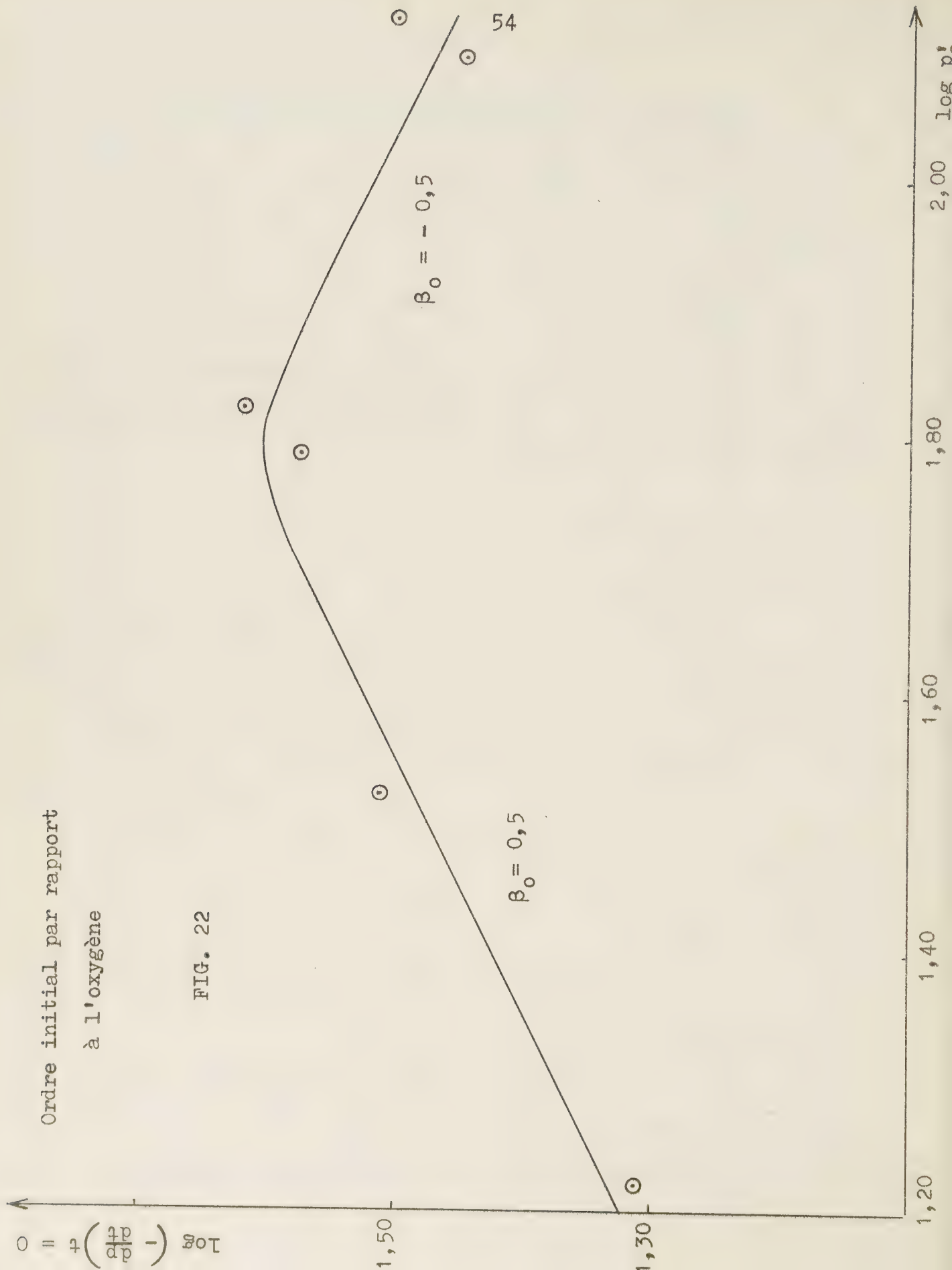
$$\log \left(- \frac{dp'_0}{dt} \right) = \log K'' + \beta_0 \log p'_0 \quad (\text{IV}, 6)$$

est représentée sur la figure 22.

Nous pouvons remarquer que β_0 est égal à 0,5 pour des valeurs de p'_0 inférieures à 60 mm de mercure environ, pour devenir négatif et voisin de -0,5 pour des valeurs de p'_0 supérieures .

Ordre initial par rapport
à l'oxygène

FIG. 22



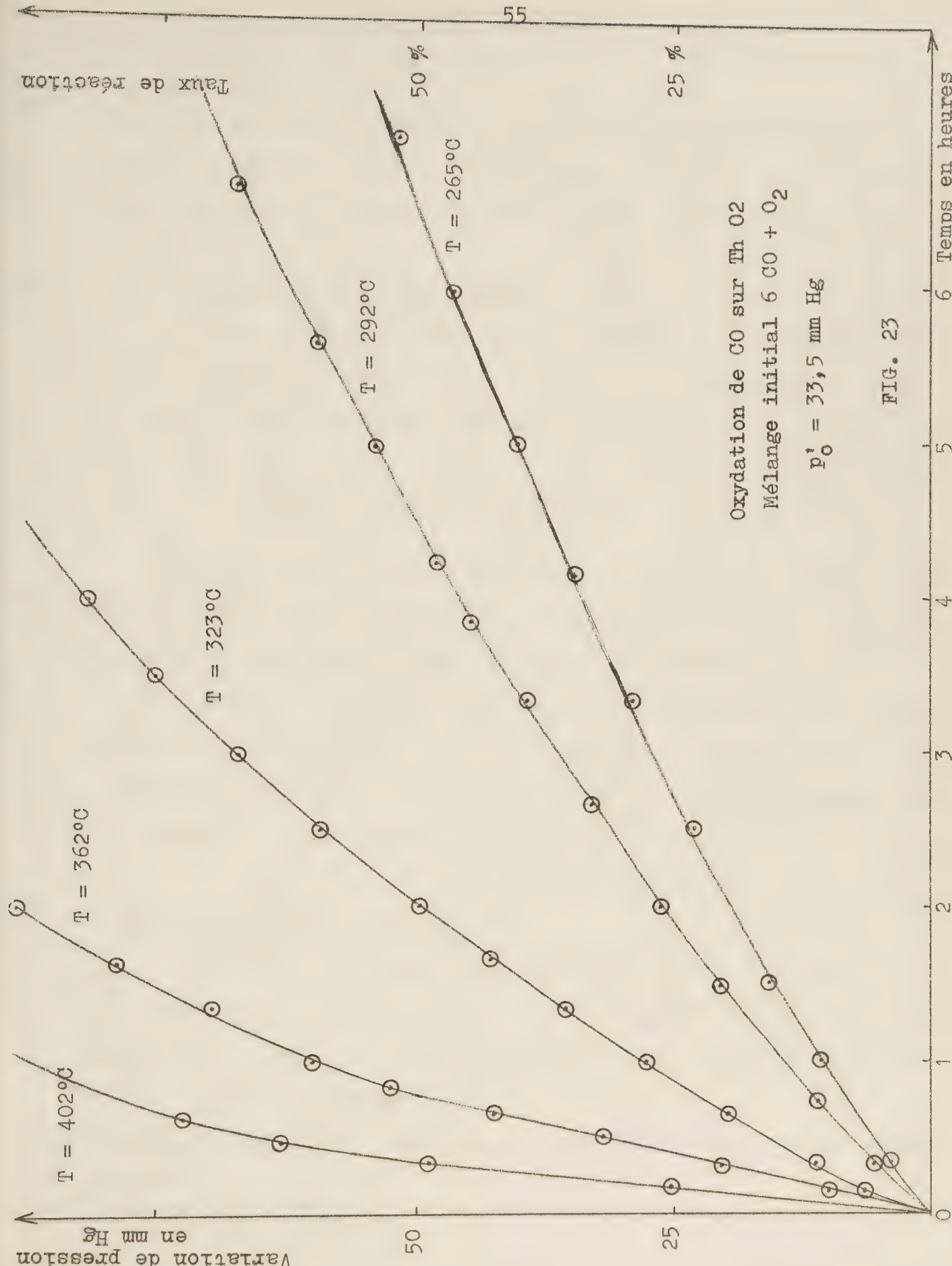
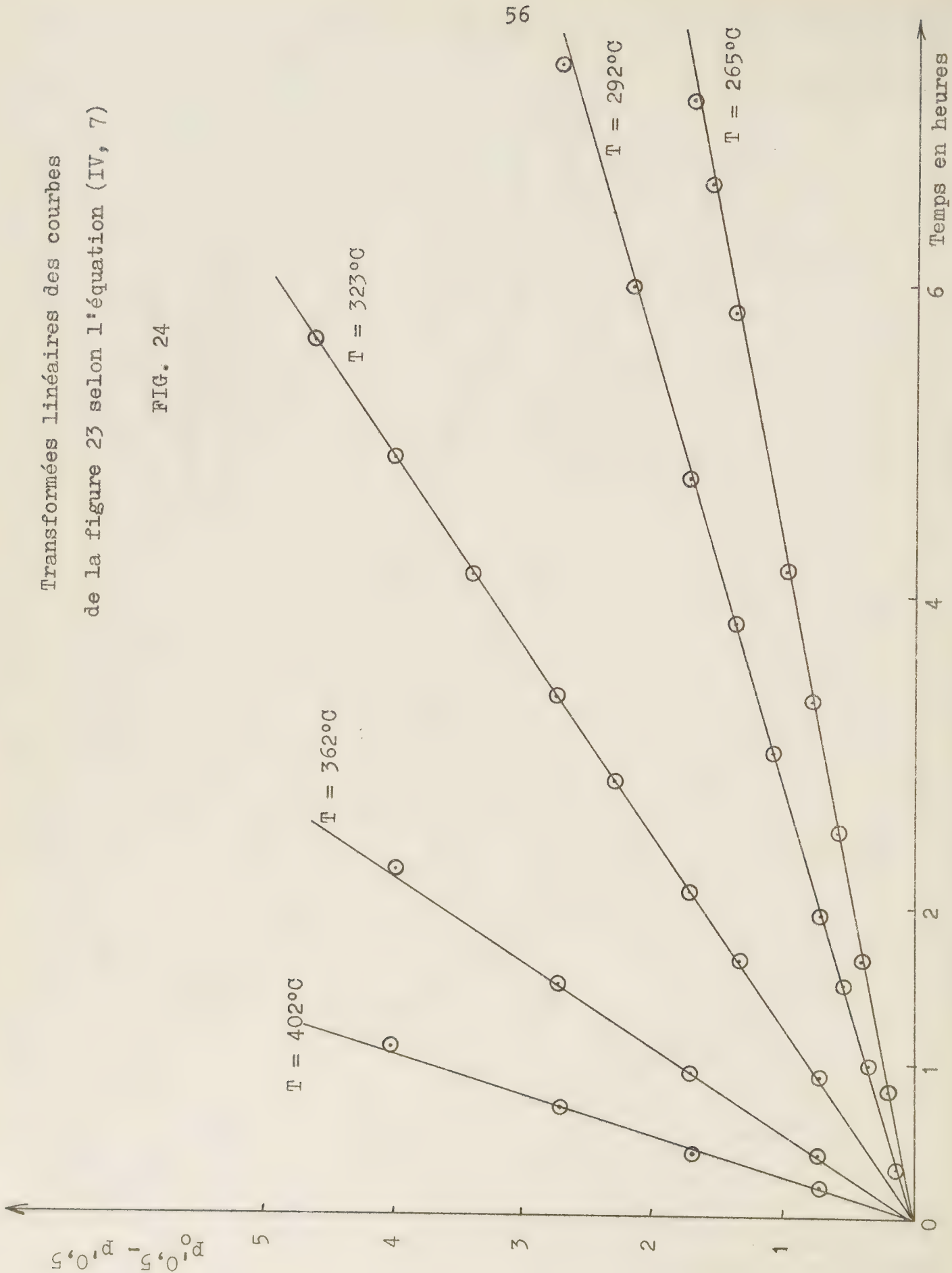


FIG. 23

Transformées linéaires des courbes
de la figure 23 selon l'équation (IV, 7)

FIG. 24



Nous donnerons ci-dessous une interprétation possible de cette variation de l'ordre initial, et nous nous limiterons dans la suite, à des pressions initiales d'oxygène inférieures à 60 mm de mercure.

b) Ordre en cours de réaction

Avec un mélange initial de composition $6 \text{ CO} + \text{O}_2$ nous avons obtenu le faisceau de courbes de la figure 23, dont on peut tracer les transformées linéaires (fig. 24) en faisant $\beta = 0,5$ dans l'équation

$$(p'_0)^{1-\beta} - (p')^{1-\beta} = \frac{1-\beta}{2} K''t \quad (\text{IV, 7})$$

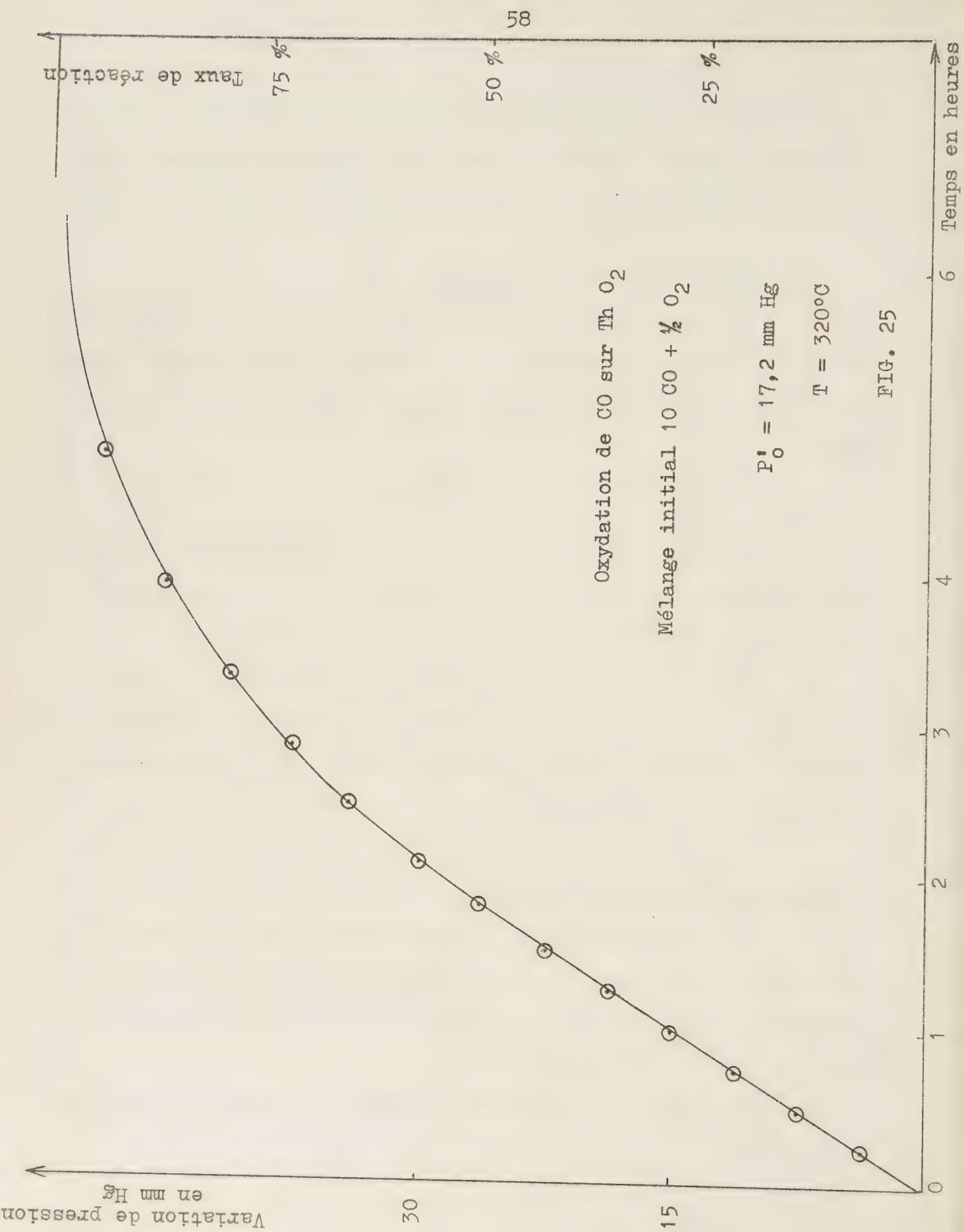
Nous avons confirmé ce résultat en prenant un mélange initial correspondant à $10 \text{ CO} + \frac{1}{2} \text{ O}_2$ (fig. 25 et 26) c'est-à-dire à un excès plus considérable encore en oxyde de carbone.

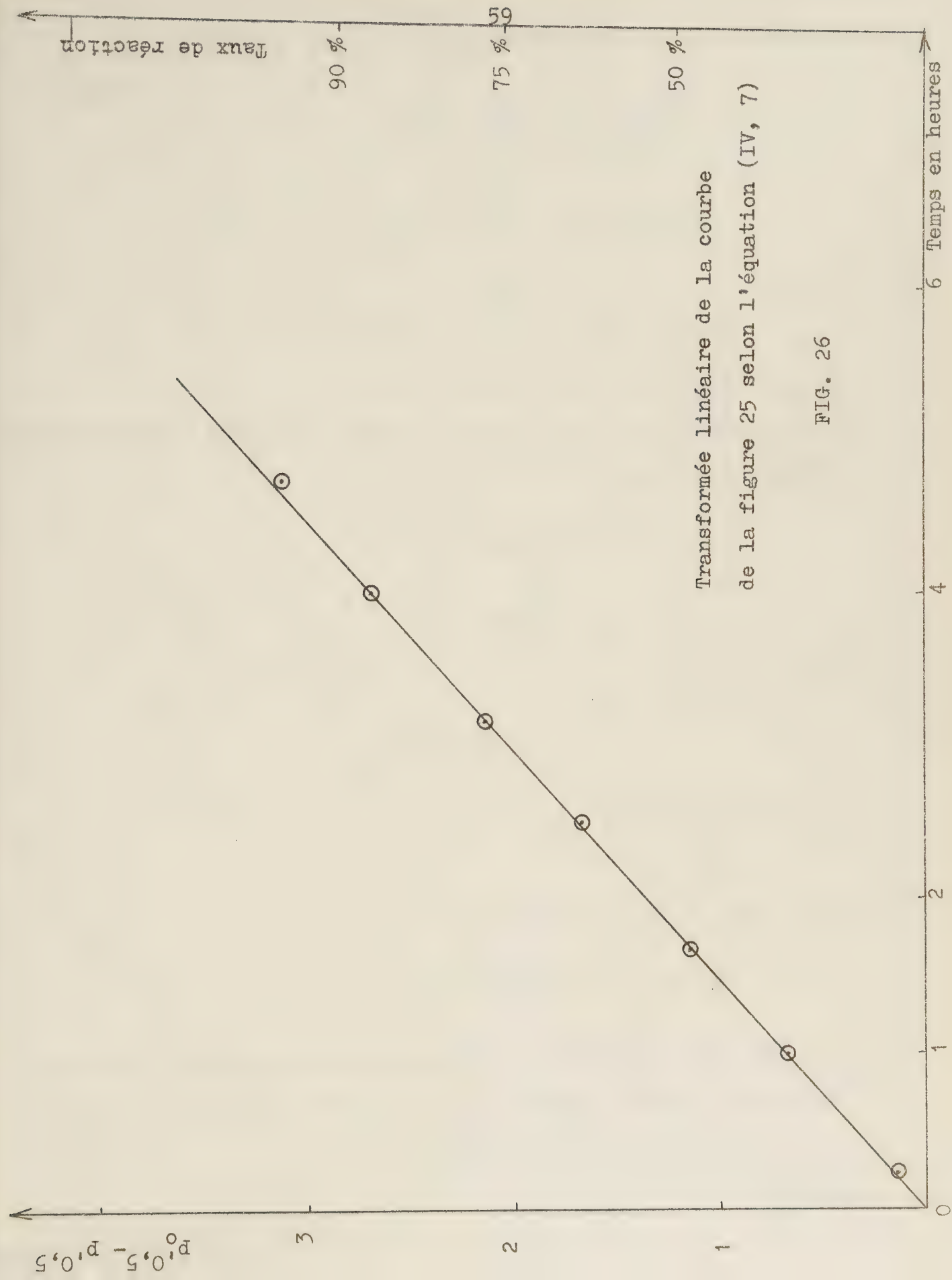
Enfin, en partant du mélange stœchiométrique, nous avons vérifié que l'ordre global de la réaction était égal à $0,5+0,3 = 0,8$ lorsque la pression de gaz carbonique était rendue pratiquement nulle par l'emploi d'azote liquide.

3- Influence du gaz carbonique

En admettant que le mécanisme réactionnel est celui qui a été annoncé à la fin du second chapitre, nous pouvons donner l'expression de la vitesse de réaction en fonction de la pression partielle p'' de gaz carbonique.

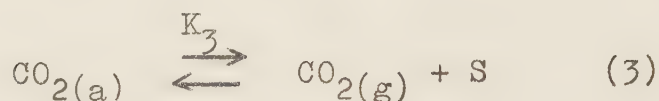
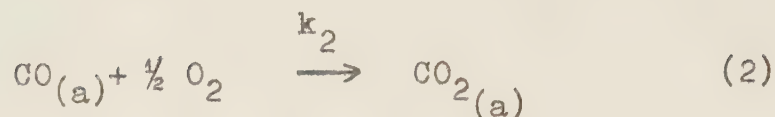
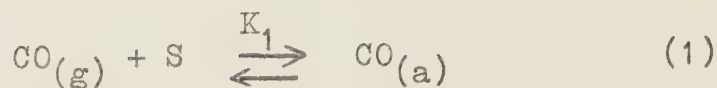
Rappelons les différentes étapes (S désigne un site superficiel libre)





Transformée linéaire de la courbe
de la figure 25 selon l'équation (IV, 7)

FIG. 26



l'étape(2) étant supposée la plus lente.

Les équilibres(1) et (3) donnent, puisque le taux de recouvrement de la surface en oxygène est nul .

$$K_1 = \frac{\theta}{1-\theta-\theta''} \quad \frac{1}{p}$$

$$K_3 = \frac{\theta''}{1-\theta-\theta''} \quad \frac{1}{p''}$$

et par conséquent

$$\theta = \frac{K_1 p}{1 + K_1 p + K_3 p''}$$

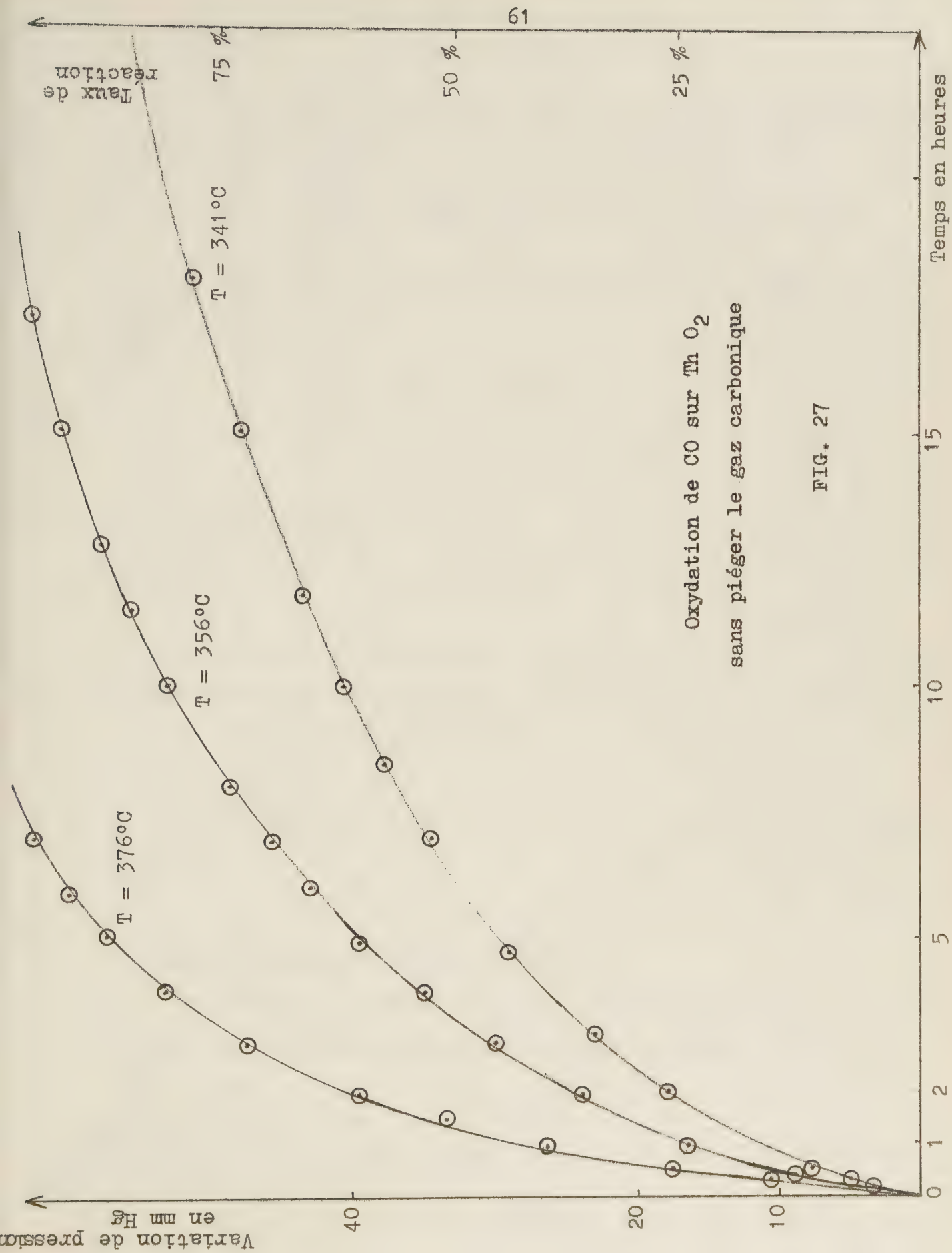
D'autre part nous avons :

$$- 2 \frac{dp'}{dt} = k_2 \theta p'^{0,5}$$

soit en remplaçant θ par sa valeur :

$$- 2 \frac{dp'}{dt} = k_2 K_1 \frac{p p'^{0,5}}{1 + K_1 p + K_3 p''}$$

expression que vérifient les résultats obtenus en ce qui concerne l'ordre $\frac{1}{2}$ par rapport à l'oxygène et l'ordre fractionnaire par rapport à l'oxyde de carbone.



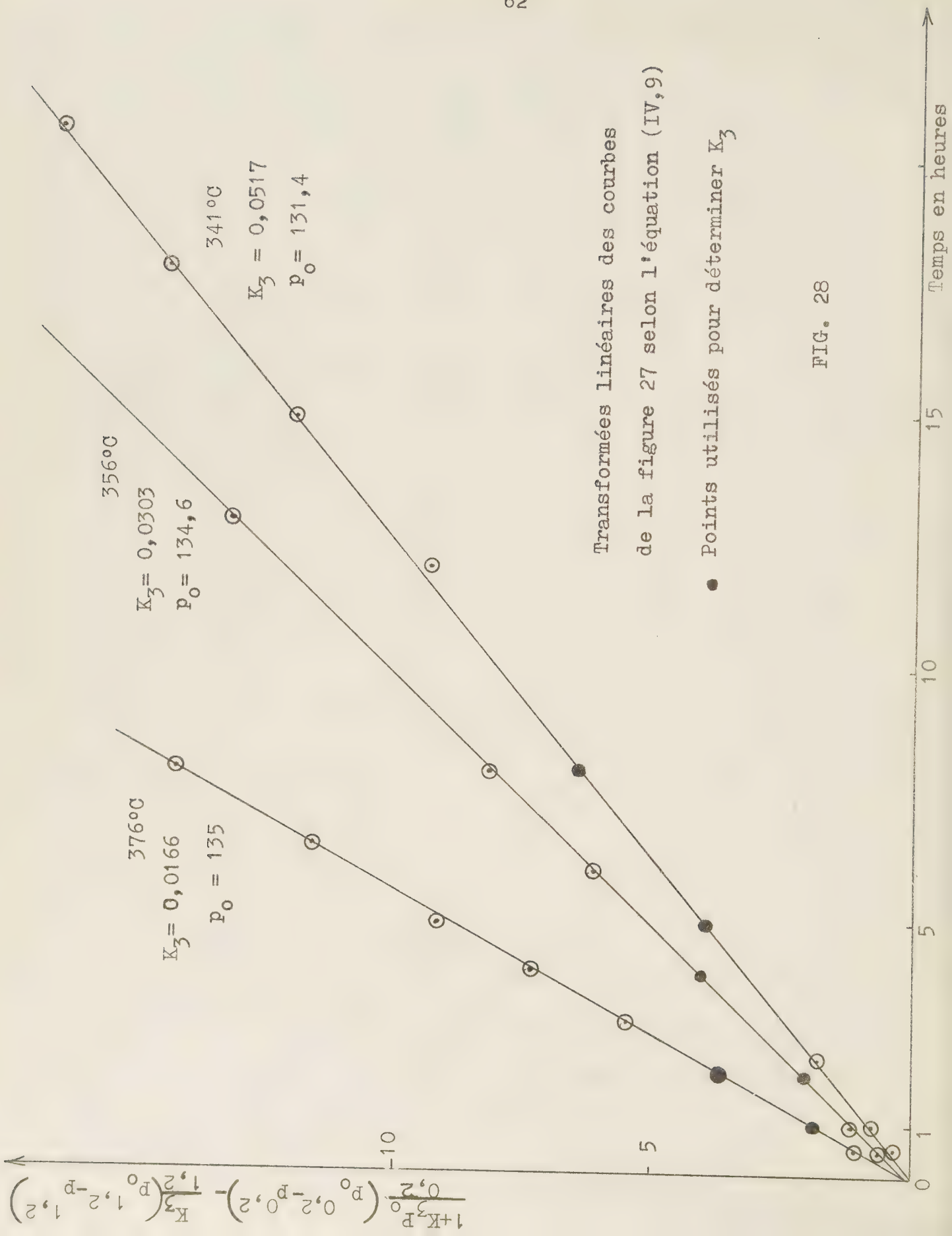


FIG. 28

Il y a donc lieu de s'attendre, en ce qui concerne la dépendance en fonction de p'' , à une expression de la forme

$$-\frac{dp}{dt} = K \frac{p^{0,3} p'^{0,5}}{1 + K_3 p''} \quad (\text{IV}, 8)$$

Si l'on opère en présence d'un mélange stœchiométrique, cette équation devient

$$-\frac{dp}{dt} = \frac{K}{\sqrt{2}} \frac{p^{0,8}}{1 + K_3 p''} \quad (\text{IV}, 9)$$

$$\text{avec } p'' = p_0 - p$$

qui donne par intégration :

$$\frac{1 + K_3 p_0}{0,2} (p_0^{0,2} - p^{0,2}) - \frac{K_3}{1,2} (p_0^{1,2} - p^{1,2}) = \frac{K}{\sqrt{2}} t \quad (\text{IV}, 10)$$

La figure 27 montre les courbes cinétiques obtenues sans élimination du gaz carbonique et la figure 28 représente leurs transformées linéaires selon l'équation (IV, 10) après détermination de K_3 à l'aide de deux points.

La vérification de l'équation (IV, 9) est donc très satisfaisante.

4- Energie d'activation de la réaction

L'énergie d'activation d'une réaction peut être calculée à partir de l'expression d'Arrhénius pour la vitesse spécifique

$$K = K_0 e^{-E/RT}$$

En portant $\log K$ en fonction de $1/T$ nous devons obtenir une droite

de pente $-\frac{E}{2,303 R}$

Nous avons calculé la vitesse spécifique K de la réaction d'oxydation à l'aide des formules suivantes, qui doivent évidemment conduire au même résultat à une température donnée

a) $K = K' (p')^{-0,5}$ pour les expériences rassemblées sur la figure 20, et dont les transformées linéaires de la figure 21 ont pour pente $0,7 K'$ (équation (IV, 4)).

Mais la vitesse spécifique ainsi calculée est fonction de l'ordre initial par rapport à l'oxygène puisque β_0 n'est pas égal à β dans ces conditions expérimentales. Cependant, nous pouvons faire une correction tenant compte de cet écart, et obtenir la droite I de la figure 29.

b) $K = K''(p)^{-0,3}$ pour les expériences rassemblées sur la figure 23 et dont les transformées linéaires de la figure 24 ont pour pente $0,25 K''$ (équation (IV, 7)) (droite II de la figure 29).

Quant aux droites de la figure 28, elles ont pour pente $K/\sqrt{2}$ (équation IV, 10)) (droite III de la figure 29).

On constate la bonne concordance des trois déterminations l'écart entre la droite I d'une part, les droites II et III d'autre part pouvant s'expliquer par la lenteur de la condensation de l'oxygène, qui nécessite l'admission du gaz sur le catalyseur froid dans le premier cas.

La valeur moyenne de l'énergie d'activation de la réaction est de $17,7 \pm 0,6$ kcal/mole.

Détermination de l'énergie
d'activation de la réaction

FIG. 29

II
III
E = 17,7 Kcal/mole

E = 17,7 Kcal/mole

E = 17,7 $\pm$ 0,6 Kcal/mole

E = 18,3 Kcal/mole

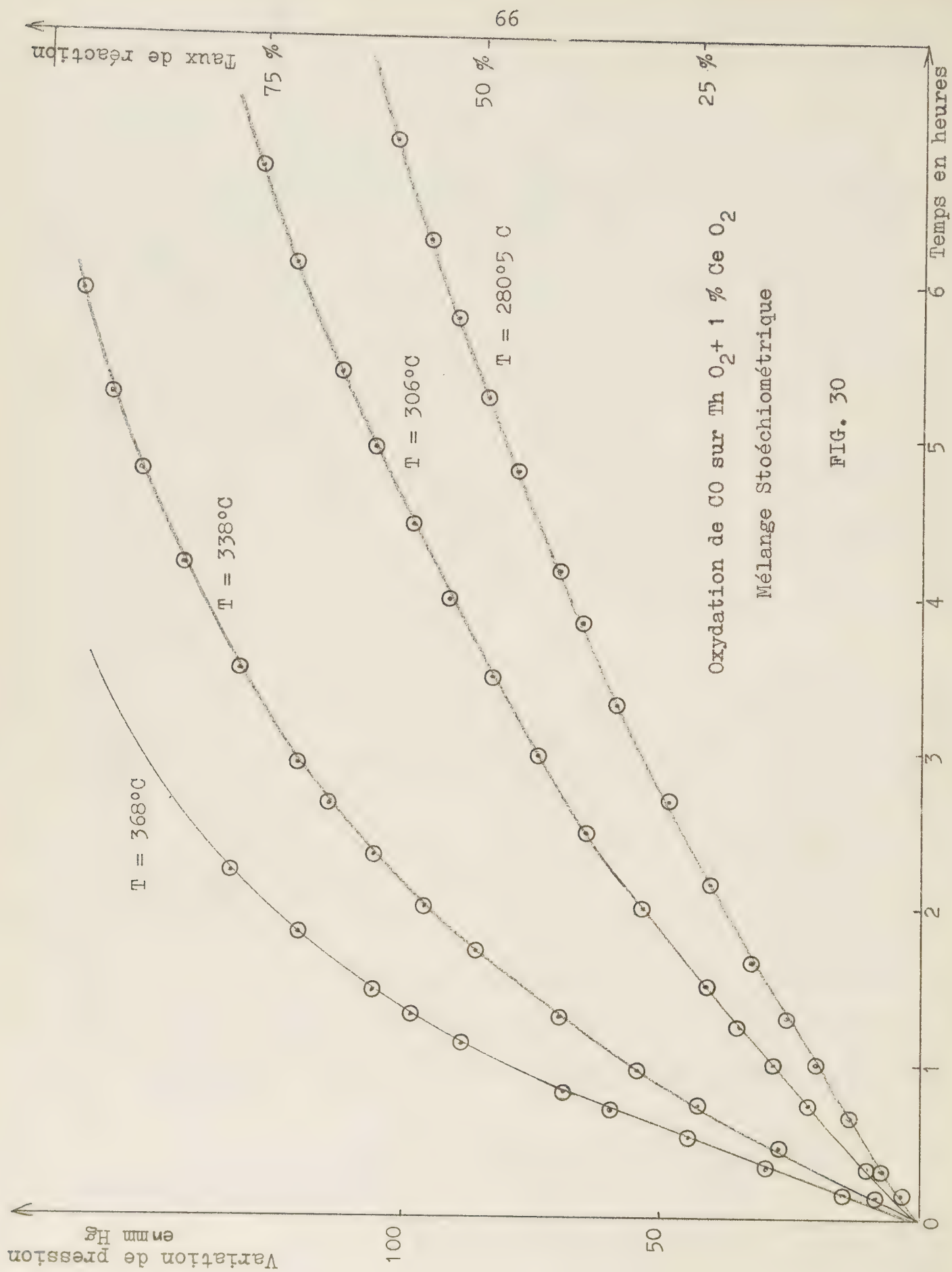
E = 17,2 K cal/mole

□ P' constante (fig.20)

△ 6 CO + O₂ (fig.24)

⊙ En présence de CO₂ (fig. 27)





Cette valeur est beaucoup plus élevée que les énergies d'activation de l'adsorption de CO et de la désorption de CO₂, ce qui confirme l'étape (2) comme étant la plus lente.

5- Influence du dopage

Partant du mélange stoechiométrique nous avons obtenu, en présence du catalyseur thorine-cérine les courbes cinétiques de la figure 30.

L'équation

$$-\frac{dp}{dt} = \frac{K}{\sqrt{2}} p^{0,8} \quad (\text{IV}, 11)$$

qui donne par intégration

$$p_o^{0,2} - p^{0,2} = \frac{K}{5\sqrt{2}} t \quad (\text{IV}, 12)$$

a été vérifiée (fig. 31).

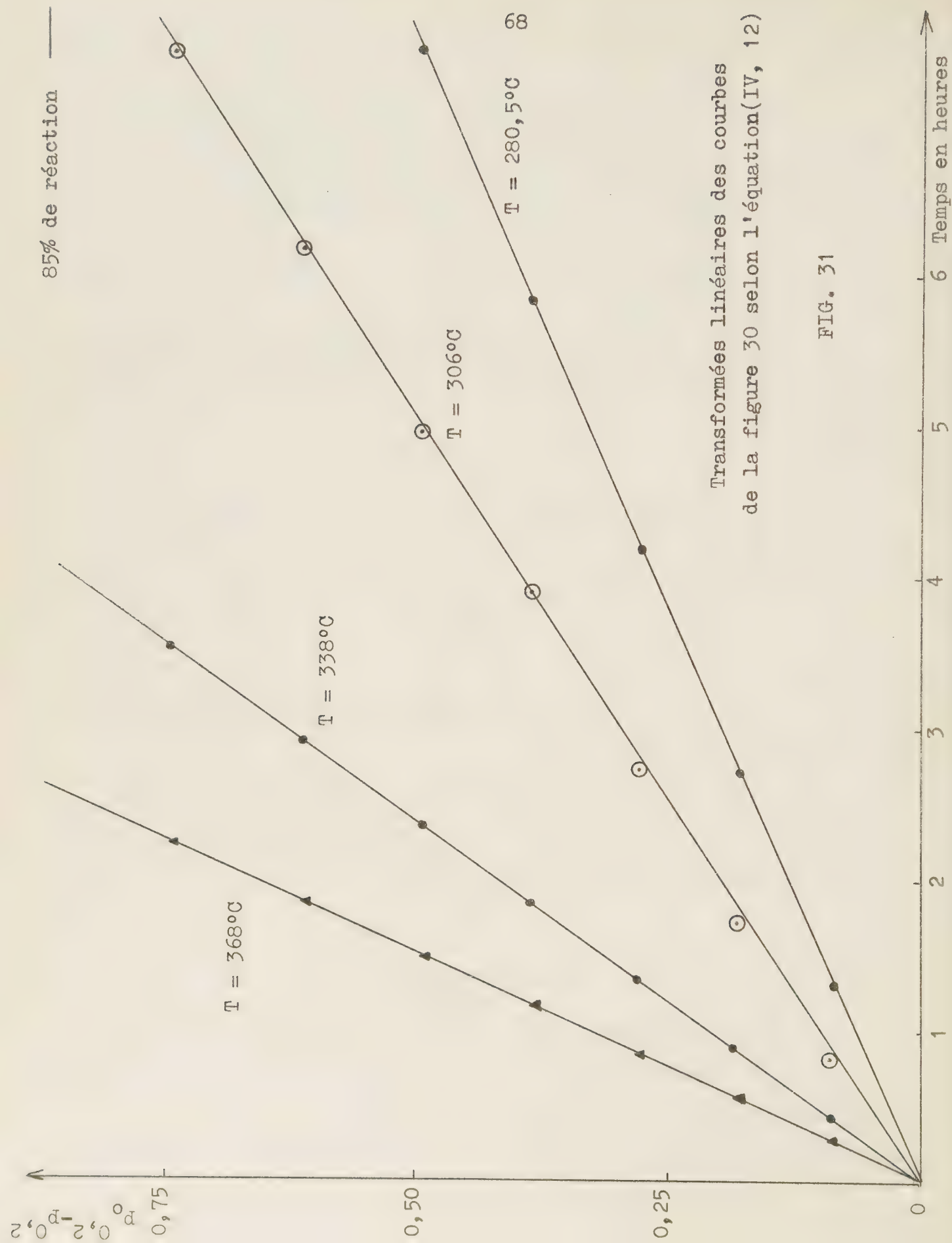
A 330°C la vitesse spécifique est 1,5 fois plus grande qu'en présence de thorine pure.

Enfin, l'énergie d'activation est égale à 13 kcal/mole (fig. 32) donc effectivement plus faible que la valeur précédente et voisine de celle trouvée par RIENÄCKER⁽⁵¹⁾.

D- CONCLUSIONS

L'étude cinétique de la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone, nous a permis de vérifier le mécanisme réactionnel prévu à partir de l'étude de chimisorption, puisque :

a) l'ordre fractionnaire par rapport à l'oxyde de carbone(0,3)



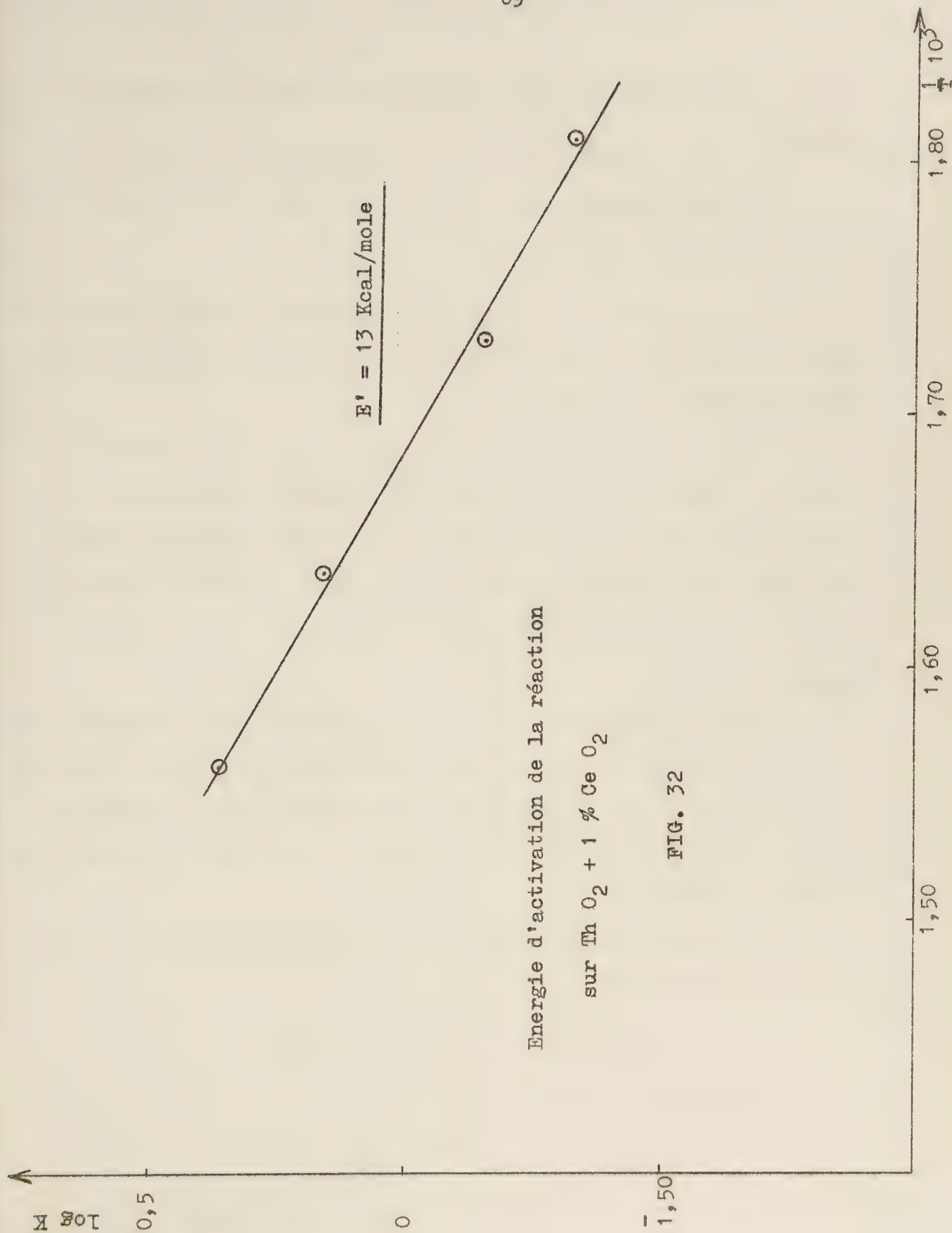


FIG. 32

montre qu'il se produit pour ce réactif une adsorption du type de Langmuir,

b) l'ordre partiel par rapport à l'oxygène (0,5) exige que ce gaz réagisse en se dissociant,

c) la diminution de la vitesse globale en présence de gaz carbonique, montre qu'il existe un équilibre d'adsorption-désorption pour le produit de la réaction.

Nous avons également montré que l'étape qui détermine la vitesse de réaction est la seconde car l'énergie d'activation ne saurait être égale à 17 kcal/mole si la première ou la troisième étape (de faible énergie d'activation l'une et l'autre) régissait la cinétique de l'oxydation.

Remarque

Le fait que l'ordre initial β_0 par rapport à l'oxygène soit égal à -0,5 lorsque p'_0 est supérieur à 60 mm de mercure, s'explique si l'on considère que ce gaz peut s'adsorber sans se dissocier sur certains sites, les rendant ainsi inaptes à catalyser l'oxydation de l'oxyde de carbone.

On aurait alors, λ étant le coefficient d'adsorption des molécules d'oxygène,

$$K_{\text{calculée}} = K_{\text{vraie}} \left(1 - \frac{\lambda p'_0}{1 + \lambda p'_0} \right)$$

soit en négligeant 1 devant $\lambda p'_0$

$$K_{\text{calculée}} = K_{\text{vraie}} \frac{1}{\lambda p'_0}$$

expression qui montre que $\beta_0 - \beta = -1$

donc que $\beta_0 = -0,5$ comme nous l'avons trouvé.

RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES

Nous avons entrepris l'étude de l'oxydation de l'oxyde de carbone sur la thorine pure préparée par décomposition du nitrate de thorium, et sur le même oxyde renfermant de petites quantités de cérium.

Les résultats que nous avons obtenus, tant en ce qui concerne la chimisorption des différents gaz que la conductivité de l'adsorbant et la cinétique de la réaction d'oxydation proprement dite, nous semblent constituer un ensemble très cohérent.

Rappelons en effet que :

1°) L'oxyde de carbone s'adsorbe, alors que l'oxygène ne s'adsorbe pas, sur une surface nue de catalyseur.

2°) L'oxygène s'adsorbe sur une couche d'oxyde de carbone préalablement adsorbé, et réagit alors pour donner du gaz carbonique (l'oxygène du réseau ne jouant aucun rôle).

Ce comportement est habituel pour un semi-conducteur p. Nous avons effectivement vérifié que tel était bien le type de semi-conductivité auquel nous avions à faire, et les interactions des gaz et du solide peuvent être écrites :





L'équation cinétique écrite en supposant que l'étape (2) est la plus lente, permet de retrouver correctement les résultats expérimentaux qui s'expriment par :

$$-\frac{dp}{dt} = k \frac{p_{\text{CO}}^{0,3} p_{\text{O}_2}^{0,5}}{1 + k' p_{\text{CO}_2}}$$

L'influence de l'addition de petites quantités de cérium s'explique également de manière logique à partir de ce schéma: il y a en effet à la fois diminution de la conductivité et augmentation de l'activité catalytique, ce qui est caractéristique selon VOLKENSTEIN⁽⁵²⁾ d'une réaction déterminante de type n s'effectuant sur un semi-conducteur de type p.

Nous pensons que ces premiers résultats pourraient avantageusement être étayés par l'étude de la thorine préparée par d'autres voies, et dopée de manière différente.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) W.E. GARNER, F.S. STONE, P.F. TILLEY, Proc.Roy.Soc., A211, 472, (1952).
- (2) H. SCHACHNER, Cobalt, 2, 37, (1959).
- (3) C. WAGNER, K. HAUFFE, Zeit.für Electrochem, 44, 72, (1938).
- (4) S.Z. ROGINSKY, T.F. TSELLINSKAYA, Zh.fiz.Khim.URSS, 22, 1360, (1948).
- (5) G. PARRAVANO, J.Amer.Chem.Soc., 75, 1448, (1953).
- (6) G.M. SCHWAB, J. BLOCK, J.Chim.Phys., 51, 664, (1954).
- (7) R.P. MARCELLINI, R.E. RANG, et S.J. TEICHNER, Actes du II^e Congrès de Catalyse, 289, PARIS (1960).
- (8) H.A. JONES, et H.S. TAYLOR, J.Phys.Chem., 27, 623, (1923).
- (9) E.R.S. WINTER, J.Chem.Soc., P.2726, (1955).
- (10) N.P.KEIER et G.I. GHIZHIKOVA, Proc.Acad.Sci.URSS, 120, n°4, (1958).
- (11) The metal Thorium, Proc.Conf.Thorium, Cleveland, 1956, Amer.Soc. Metals Ed., (1958).
- (12) R. CHARCOSSET, Thèse, LYON (à paraître).
- (13) I.E. PUDDINGTON, Ind.Eng.Chem., Anal.Ed., 16, 592, (1944).
- (14) R. SCHUFFENECKER, Thèse, LYON, (1962).
- (15) V. ROCHINA, Thèse CNAM, LYON, (1962).
- (16) B. ARGHIROPOULOS, Thèse, LYON, (1962).
- (17) B. CLAUDEL, Thèse, LYON, (1962).
- (18) S. BRUNAUER, P.H. EMMETT, E. TELLER, J.Amer.Chem.Soc., 60, 309, (1938).
- (19) F.P. TREADWELL, Chimie Analytique T 1, Analyse Qualitative, Dunod Ed.Paris (1939), p.433.
- (20) P. PASCAL, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Tome X, p.384.

- (21) M. PRETTRE, Réaction en Chaînes, 2ème partie, Hermann & Cie,
(1936), p.20.
- (22) N.A. KROHN, Rapport ORNL 2878, (1960).
- (23) M.E. WADSWORTH, Progress Report, University of Utah, (1960).
- (24) M. FOEX, Réactions dans l'état solide. Colloques Internationaux
du CNRS (1948) p.202.
- (25) R.M. HORTON, M.A. COOK, M.E. WADSWORTH, Technical Report T.I.D.
14.181, Union Carbide Nuclear Company, (1961).
- (26) B. CLAUDEL, Y. TRAMBOUZE et J. VERON, Bull.Soc.Chim., (1963), p.409.
- (27) J.D.M. Mc CONNELL et L.E.J. ROBERTS, in GARNER, Chemisorption, p.218
Butterworths LONDON (1957) .
- (28) W.E. GARNER, T.J. GRAY, et F.S. STONE, Proc.Roy.Soc., A 197, 294,
(1949) .
- (29) L.E.J. ROBERTS, A.J. WALTER et S.J. WHEELER, J.Chem.Soc., p.2472,
(1958).
- (30) C.H. PITT, Thèse, Univ. UTAH, (1959).
- (31) J.E. GERMAIN, Catalyse Hétérogène, Dunod, Ed., (1959), p.207.
- (32) W.E. GARNER, J.Chem.Soc., (1947), 1239.
- (33) J.E. GERMAIN, Catalyse Hétérogène, Dunod, Ed. (1959).
- (34) G. MESNARD, C.R. 236 , 904, (1953).
- (35) S. ARIZUMI et L. ESAKI, J.Phys.Soc.Japan 5 , 163, (1950).
- (36) D.A. WRIGHT, Proc. Phys.Soc., 62, B 188, (1949).
- (37) O.A. WEINREICH et W.E. DANFORTH, J.Franklin Inst., 255, 569, 1953.
- (38) M.FOEX, C.R., 215, 534, (1942).
- (39) S. TAKAHASHI, Le Vide, 10, 352, (1955).
- (40) G. MESNARD, J.Phys.Radium, 14, 179, (1953).
- (41) M. PRETTRE, J.Chim.Phys., 51 , 409, (1954).
- (42) S.R. MORRISON, Adv.In Cat, VII, (1950), 260.
- (43) J.S. ANDERSON, D.N. ADDINGTON, L.E.J. ROBERTS, E. WAIT,
J.Chem.Soc., (1954), 3324.

- (44) M. FOEX, C.R., 216 , 443, (1943).
- (45) L. PASSERINI, Gazz.Chim.Ital., 60, 762, (1950).
- (46) M. PRETTRE, Réactions en Chaînes, II, Hermann Ed.Paris(1936),p.14.
- (47) V.I. TSVETKOVA, V.V. VOEVODSKII, N.M. CHIRKOV, Zh.fiz.Khim, 29,
380, (1955)
- (48) R.L. SWAN, J.Chem.Soc., 125, 780, (1924).
- (49) A.B. GOGGS, J.Chem.Soc., (1928), (2667).
- (50) H. COPAUX, Bull.Soc.Chim., 49, 1397, (1931).
- (51) G. RIENÄCKER et M. BIRCKENSTAEDT, Z.Anorg.Chem., 262, 81, (1950).
- (52) Th. VOLKENSTEIN, Théorie électronique de la catalyse sur les
semi-conducteurs, Masson, Ed.PARIS, (1961), p.91.

TABLE DES MATIERES

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I	
A- Techniques expérimentales.....	3
B- Matières premières	12
CHAPITRE II : ADSORPTION SUR LA THORINE ET DESORPTION DES REACTIFS ET DU PRODUIT DE LA REACTION	
A- Résultats antérieurs	21
B- Etude de l'adsorption sur la thorine pure.	24
C- Etude de la désorption	27
D- Etude de l'adsorption sur la thorine dopée	28
E- Conclusions	33
CHAPITRE III : ETUDE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DE LA THORINE	
A- Résultats antérieurs	35
B- Résultats expérimentaux	37
CHAPITRE IV : ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION D'OXYDATION DE L'OXYDE DE CARBONE SUR LA THORINE PURE OU DOPEE	
A- Rappels sur la réaction en phase homogène	45
B- Résultats antérieurs sur la catalyse par la thorine et le mélange thorine-cérine...	46
C- Résultats expérimentaux	47
D- Conclusions	67
RESUME et CONCLUSIONS GENERALES	73
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	75

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

INFLUENCE DE LA RADIOACTIVITE D'UN SOLIDE
SUR SON ACTIVITE CATALYTIQUE

Vu:
Les Membres du Jury

Vu et approuvé :
Le Doyen de la Faculté des Sciences :

MM. M. PRETTE
Ch. EYRAUD
S. TEICHNER
Y. TRAMBOUZE
B. CLAUDEL

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer
Lyon, le 12 SEPTEMBRE 1963

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS

